

國立台灣師範大學化學系碩士論文

指導教授：許 貫 中 博士

水泥質材料中混合化學摻料不相容
原因的探討

研究生：胡翔皓

中華民國九十九年六月

總目錄

摘 要.....	II
Abstract.....	III
目 錄.....	IV
圖 目 錄.....	VI
表 目 錄.....	XI

摘 要

萘磺酸系強塑劑混合羧酸系強塑劑添加入混凝土後工作性有明顯的變差，找出原因並改善此現象是本篇研究重點。本研究首先使用三種不同比例混合強塑劑劑量，分別為 1:3、1:1、3:1。實驗得到當萘磺酸系比上羧酸系強塑劑為 3:1 時，有最差的水泥漿流度。

在 3:1 最差流度條件下，改變拌合水 pH=4、7、10，研究結果顯示改變 pH 值對水泥漿的流度增加沒有明顯幫助。另外在一樣 3:1 條件下拌合水加入 NaCl 和 CaCl₂ 結果發現有明顯的沉澱物質，而在相同鹽類濃度劑量下單一萘磺酸系強塑劑和羧酸系強塑劑的拌合水沒有任何沉澱，實驗結果證實混合強塑劑會受到鹽類濃度增加而發生鹽析現象，然而添加 10mL 的丙酮到已有沉澱物的拌合水就能有所減少因鹽析而變成混濁的水溶液濁度。

為了減少混合強塑劑受到水泥溶出的鹽類而會鹽析然後失去強塑劑的效能，使用 5mL 丙酮取代 5mL 拌合水，結果發現水泥漿的流度有明顯的增加，這就表示混合強塑劑效能會受到鹽析而變差。

關鍵字：工作性、強塑劑、鹽析

Abstract

Mixing the Naphthalene sulfonate-based superplasticizer and the carboxylic-based superplasticizer in concrete let the workability be obvious worse. How to resolve this phenomenon is an important topic to this research. In this research, the first to use three kinds of different combinative dosage of the mixed superplasticizer, respectively 1:3,1:1,3:1. The Naphthalene sulfonate-based superplasticizer compared to the carboxylic-based superplasticizer is 3:1, and then there are the worst cement paste's fluidity.

In the worst-flow condition(3:1), the research results show that changing the pH value of water of increase in the flow of cement paste and there is no apparent help. In the same conditions(3:1), the mixing superplasticizer in the water which have the visional precipitation when add NaCl and CaCl₂ in the water. But while the same salt concentration add in the pure Naphthalene sulfonate-based superplasticizer and the carboxylic-based superplasticizer, there are no precipitation in both water solution. The experimental results show that mixed superplasticizer solution will be salting-out when there is more salt concentration in the solution. But adding 10mL acetone in the solution, the turbidity of solution will become decreasing which the turbidity result form the precipitation.

To decreasing the salting-out result form the cement's salt dissolving in the solution that can decrease cement workability. We replace 5mL water to 5mL acetone and the flow of cement paste is more increasing. This meaning that the workability of mixed superplasticizer is worse because of salting-out.

Keyword : workability, superplasticizer, salting-out .

目錄

第一章 緒論.....	1
第二章 文獻回顧.....	2
2-1 水泥	3
2-2 強塑劑	9
2-2-1 強塑劑之分散機制	12
2-2-2 水泥與強塑劑之間的吸附行為	15
2-3 混凝土	17
2-3-1 強塑劑混合應用	21
2-4 高分子鹽析現象.....	24
第三章 實驗部份.....	28
3-1 實驗流程	28
3-2 實驗計畫	28
3-3 實驗材料	29
3-4 實驗儀器	31
第四章 結果與討論.....	37
4-1 化學摻料基本性質分析.....	37
4-2 化學摻料之分子量.....	46

4-3 單一摻料或混合摻料對水泥漿迷你坍度的影響 ...	50
4-4 PH 值對水泥漿迷你坍度的影響.....	57
4-5 金屬離子種類對水泥漿迷你坍度的影響.....	60
4-6 混合強塑劑的鹽析現象.....	62
4-6-1 四種強塑劑交叉混合的鹽析現象	68
4-6-2 水泥漿 Pore solution 對混合強塑劑鹽析影響	71
4-6-3 EA 檢測鹽析沉澱量	76
4-7 使用不同溶劑改善混合強塑劑的鹽析現象.....	80
4-7-1 不同溶劑取代部分混合強塑劑的拌合水	82
第五章 結論與建議.....	89
5-1 結論	89
5-2 建議	90
第六章 參考資料.....	92

圖目錄

圖2-1-1 C_3S 水化放熱速率圖	12
圖2-2-1 SMF之結構式	19
圖2-2-2 SNF之結構式	19
圖2-2-3 MLS之結構式	20
圖2-2-4 PCA之結構式	21
圖2-2-5 水泥顆粒絮凝與束縛水.....	22
圖2-2-6 粒子間距離與位能之關係圖	23
圖2-2-7 具長側鏈的強塑劑吸附於水泥顆粒表面，產生立體障礙 示意圖	24
圖2-2-8 SMF型強塑劑對水泥、 C_3A 及 C_3S 在水中之吸附行為	26
圖 2-3-1 混凝土材料組成.....	27
圖 2-3-2 不同分子量對混凝土坍度的影響	30
圖2-3-3 添加不同PCA與MLS比例的混凝土之坍度維持	31
圖2-3-4 添加不同PCA與SNF比例的混凝土之坍度維持	32
圖2-4-1 鹽類濃度對蛋白質溶解度的影響	33

圖2-4-2 陰陽離子對水分子氫鍵的影響	34
圖2-4-3 不同鹽類濃度對PEG雲點分布圖	35
圖2-4-3 不同鹽類濃度對EHEC雲點分布圖	36
圖3-5-1迷你坩堝度錐示意圖.....	44
圖4-1-1 N1之FT-IR光譜圖.....	47
圖4-1-2 N2之FT-IR光譜圖.....	48
圖4-1-3 C1之FT-IR光譜圖.....	48
圖4-1-4 C2之FT-IR光譜圖.....	49
圖4-1-5、4-1-6分別為N1, N2的 UV光譜圖	50
圖4-1-5 N1之UV光譜圖	51
圖4-1-6 N2之UV光譜	51
圖4-1-7 三組N1溶液之UV光譜圖.....	52
圖4-1-8 N1的檢量線	52
圖4-1-9 碳的檢量線	53
圖4-1-10 氮的檢量線	53
圖4-2-1 GPC分子量校正曲線.....	55

圖4-2-2 N1之分子量分佈圖.....	56
圖4-2-3 N2之分子量分佈圖.....	56
圖4-2-4 C1之分子量分佈圖.....	57
圖4-2-5 C2之分子量分佈圖.....	58
圖4-3-1 添加C1之水泥漿的迷你坍度.....	62
圖4-3-2 添加N1之水泥漿的迷你坍度.....	62
圖4-3-3 添加N1-C1之水泥漿的迷你坍度.....	63
圖4-3-4 N1-C1混合摻料中N1比例對水泥漿的迷你坍度的影響 ...	63
圖4-3-5 添加C2之水泥漿的迷你坍度.....	64
圖4-3-6 添加N2之水泥漿的迷你坍度.....	64
圖4-3-7添加N2-C2之水泥漿的迷你坍度.....	65
圖4-3-8 N2-C2混合摻料中N2比例對水泥漿的迷你坍度	65
圖4-4-1 PH值對添加75% N1-25% C1之水泥漿迷你坍度的影響 ...	68
圖4-5-1添加經鈉離子取代之75% N1-25% C1的水泥漿坍度	70
圖 4-6-1添加NaCl對於(1)水、(2)N1溶液、(3)C1溶液和	72
圖 4-6-2添加NaCl對於(1)水、(2)N2溶液、(3)C2溶液和	72

(4)75%N2- 25%C2溶液之濁度的影響.....	72
圖4-6-3 75%N1-25%C1溶液和NaCl溶液混合前後的外觀	73
圖4-6-4 75%N2-25%C2溶液和NaCl溶液混合前後的外觀	74
圖4-6-5 單一強塑劑N1和C1加入到50ML NaCl的濁度	75
圖4-6-6單一強塑劑N2和C2加入到50ML NaCl的濁度	75
圖4-6-7 CaCl_2 劑量對於摻料溶液(N1 AND C1)濁度的影響.....	76
圖4-6-8 CaCl_2 劑量對於摻料溶液(N2 AND C2)濁度的影響.....	76
圖4-6-9 N1和其他三組強塑劑增加溶液鹽類濃度之濁度圖	78
圖4-6-10 N2和其他三組強塑劑增加溶液鹽類濃度之濁度圖	78
圖4-6-11 C1和其他三組強塑劑增加溶液鹽類濃度之濁度圖	79
圖4-6-12 C2和其他三組強塑劑增加溶液鹽類濃度之濁度圖	79
圖4-6-13 75%N1-25%C1溶液和PORE SOLUTION溶液混合前後的外觀	82
圖4-6-14 沉澱物 的UV圖.....	83
圖4-7-1三組不同溶劑對濁度值的影響(N1 MIX C1加上 $\text{NaCl}_{(\text{AQ})}$) ..	90
圖4-7-2三組不同溶劑對濁度值的影響(N2 MIX C2加上 $\text{NaCl}_{(\text{AQ})}$) ..	90
圖4-7-3部分丙酮取代拌合水的水泥漿 0 MIN的迷你坍度	92

圖4-7-4部分異丁酮取代拌合水的水泥漿 0 MIN的迷你坍度	93
圖4-7-5 添加各種摻料的水泥漿(W/C=0.3)在不同劑量異丁酮的迷 你坍度(0 MIN)	95
圖4-7-6添加各種摻料的水泥漿(W/C=0.3)在不同劑量異丁酮的迷 你坍度(60 MIN)	95
圖4-7-7添加各種摻料的水泥漿(W/C=0.3)在不同劑量異丁酮的迷 你坍度(120 MIN)	96
圖4-7-8 定量N2濁度圖	97

表目錄

表2-1-2 普通卜特蘭水泥組成成份及水化產物	18
表3-3-1 水泥的性質	41
表4-1-1 化學摻料的基本性質	48
表4-1-2 SNF各官能基之IR吸收峰	51
表4-1-3 PCA各官能基之IR吸收峰	52
表4-1-4 N1分子中碳、氫成份比例	56
表4-1-5 C1分子中氮、碳、氫成份比例	56
表4-6-1 不同時間混凝土PORE SOLUTION鹽類濃度表	83
表4-6-2 PORE SOLUTION 的濁度值	83
表4-6-3 0 MIN混合強塑劑流度值	86
表4-6-4 60 MIN混合強塑劑流度值	86
表4-6-5 75% N1-25% C1沉澱物中碳、氫成份比例	87
表4-6-6 50% N1-50% C1沉澱物中碳、氫成份比例	88
表4-6-7 25% N1-75% C1沉澱物中碳、氫成份比例	88
表4-6-8 EA和UV檢測沉澱物N1的比較	89

表4-6-9 扣除沉澱物0 MIN混合強塑劑流度值的比較 89

表4-6-10扣除沉澱物60 MIN混合強塑劑流度值的比較 90

第一章 緒論

強塑劑之使用對於高性能混凝土工作性及強度發展有相當大的影響。凡是目前混凝土工程都需要用到強塑劑，但是國內各種強塑劑之成份、特性和分子量差異甚大，且水泥之四種主要單礦物(C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF)各自有不同且複雜的水化機制，不只是水泥本身有複雜的水化機理，另外強塑劑與水泥水化間之相互作用機制到目前為止仍未完全清楚。

在工程上不同系列強塑劑如磺酸系和羧酸系不能混合使用，一旦混合時整個混凝土工作特性則明顯的下降，只要有另一系強塑劑些微存在就會導致原本強塑劑失去應有增加強度的功能，這種不能混合的現象在工程上都有這個問題存在，如果能找出不能混合的原因就可以避免工程上不必要的損失。

羧酸系和磺酸系混合使用測試發現使用磺酸的比例較高者會變得比較差的坍流度，但會隨著羧酸比例增加逐漸變好但是還是比單一強塑劑來的差，這種現象不是只有混凝土會發生，使用水泥這單一膠結材料時則使用混合強塑劑也會有相同現象，本研究主要以純水泥使用混合強塑劑對流動性的影響，並找出混合強塑劑讓流度下降的原因和恢復原有流度的方法。

主要混合的羧酸系和磺酸系強塑劑都是屬於高極性的高分子，強

塑劑的分散效能主要來自於這類型高分子有長側鏈和具有能解離變成陰陽離子的能力，而這兩個能力很容易受到水泥漿體中粒子的大小、離子強度、水灰比和各類型的粗細骨材等的影響而使得強塑劑分散有所改變，已有很多研究人員推測混合強塑劑為何會不相容的原因但是相關的實驗數據並沒有加以證明。

第二章 文獻回顧

2-1 水泥

當水泥加水後，水泥四種單礦物(C_3S 、 C_2S 、 C_3A 、 C_4AF)立即會與水進行某種程度的水化反應，透過相互作用之結合力，產生凝結行為及緻密結構物的水化產物而硬固。水泥之原料中含有大量之氧化物，如 CaO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 等，在水泥原料燒結過程中，隨著燒結溫度及時間不同，在水泥中形成矽酸三鈣(C_3S)、矽酸二鈣(C_2S)、鋁酸三鈣(C_3A)、及鋁鐵酸四鈣(C_4AF)等四種單礦物。這四種單礦物由於化學組成、化學反應速率、細度、環境等不同而有不同且複雜的水化行為。

本國常用的卜特蘭水泥中主要成分為矽酸三鈣(C_3S)、矽酸二鈣(C_2S)佔水泥成份一半以上，其中 C_3S 的水化作用過程，如圖 2-1 所示，分為下列五個階段：

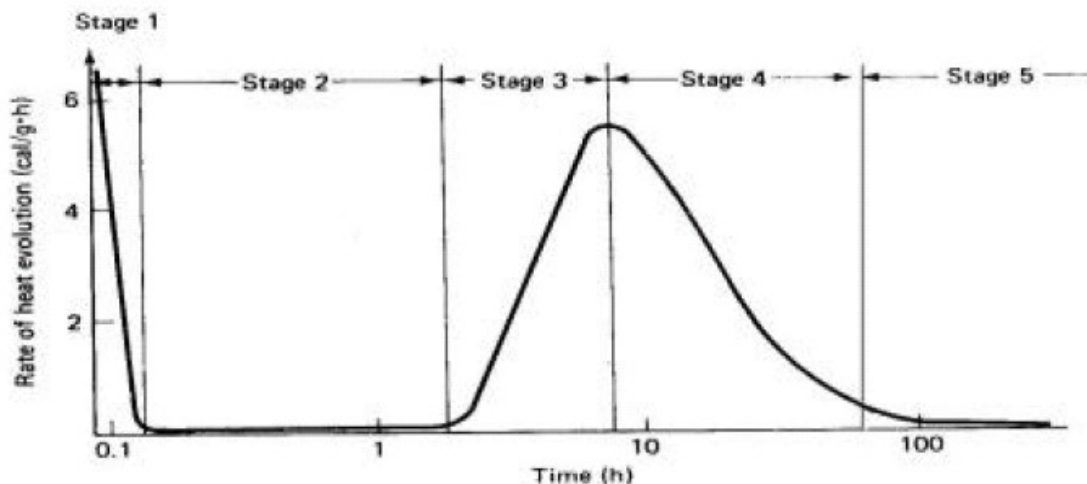


圖 2-1-1 C_3S 水化放熱速率圖^[1]

階段 1(水解作用期，約 0~15 分)：當 C_3S 與水接觸時，由於水解作用使得 C_3S 急速水化，大約在 15 分鐘時第一個放熱峰出現，同時 Ca^{2+} 與 OH^- 迅速的由每一個矽酸三鈣(C_3S)顆粒的表面析釋出溶於水中，此時 pH 值上升至 12 以上，呈強鹼性。放熱同時發生，在顆粒表面之矽酸鹽離子產生水化生成物，即為矽酸鹽離子之集合體，如 H_3SiO_4 和 $H_4Si_2O_7$ ，由於此種水化生成物再進入溶液中，很快的在 C_3S 表面形成 Ca/Si 約為 1 的初始水化物，形成電雙層的保護膜，致使離子析出困難，水化速率減緩而進入階段 2。初始水化為直接水化，初始水化產物為單體不定形的矽酸鹽膠狀體，此膠狀體與溶液中的氧化鈣反應生成矽鈣膠體沈澱；這種聚合凝縮的反應可以緩慢破壞初始水化層，使水化進入加速期。

階段 2(潛伏期，約 15 分~2 小時)：此階段可說明卜特蘭水泥漿為什麼會有一段時間在塑性狀態。由於水化產物的生成，使表面生成一層水化生成物和電雙層，使 Ca^{2+} 析出困難但仍會緩慢進行，此乃由於滲透壓原理，以致使 Ca^{2+} 能析出，使溶液中平衡狀態改變；矽酸根離子與鈣離子及氫氧根離子碰撞次數增加，但反應必需等到鈣離子的濃度高到能帶動其能量超過反應的活化能，晶胚才逐漸形成。再者由於 C-S-H 在晶相成長時吸

收 OH^- 離子，使濃度的梯度增加，因此水化又開始迅速的發展而進入階段 3。潛伏期為使溶液中之鈣離子濃度大到足以讓晶胚水化物形成之過程，通常這種狀態是很多的化學反應所必需的，稱為晶胚控制。而初凝通常都發生在此過程之後期，其時間約為 1-3 小時^[2]。

階段 3(加速期，約 2~8 小時)：從晶胚開始形成時，由於 C_3S 未水化部份繼續的析出 Ca^{2+} ，以致過飽和溶液中鈣離子之濃度降低，而且 C-S-H 在表面形成一保護膜，固態 CH 亦形成，使得水化反應又逐漸緩慢，但至末期有一最高放熱峰，時間大約為 2~8 小時。加速期的反應動力與水灰比有相當大的關係，矽鈣膠體的生成速率與 C_3S 的溶解速率相等，矽鈣膠體的生成速率又受到 Ca^{2+} 的超飽和度及成核反應速率有關；不論水灰比的高低，水泥漿體有相同的超飽和度，在高水灰比時若核數足夠則水化速率較快，且不受成核反應的控制，但在低水灰比的情形下若核數不足，反應速率會受到成核速率控制直至核數足夠，因此在水化反應的加速期中，矽鈣膠體的生成速率，基本上受初期成核反應的速率所控制。

階段 4 (減速期，約 8-24 小時)： C_3S 水化的後期， Ca^{2+} 的溶解與沈澱反應，須穿透矽鈣膠體的表層，因此反應速率緩慢；

水化動力受表面矽鈣膠體層滲透性控制，當溶液中的 Ca^{2+} 濃度低於 22mM 時，則會形成低滲透性的矽鈣膠體層，隨著 Ca^{2+} 濃度的增加，矽鈣膠體層的滲透性增加，水泥漿體有較高的水化速率，因此水泥漿體的水化速率主要是由矽鈣膠體表層的滲透性來控制。且矽鈣膠體之刺球逐漸向外生長，使得原來水分佔有之空間逐漸被填充，而顆粒間針刺互相交錯下，產生早期強度，此時放熱速度逐漸緩慢。

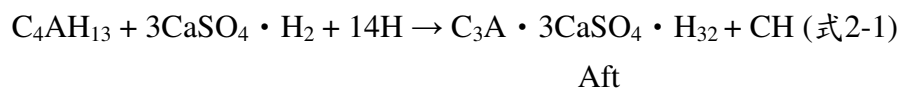
階段 5(穩定狀態期，約 24 小時後)：由於 C-S-H 水化層厚度逐漸增加，使得未水化水泥顆粒核心離子擴散到成長的晶體必需穿透 C-S-H 水化層的阻礙，故水化速率變得更為緩慢，而此時水化作用轉為擴散控制，以致要達到完全之水化須費時甚久，因此水泥漿體的水化速率主要由矽鈣膠體表層的滲透性來控制。

卜特蘭第 I 型水泥組成及水化產物，如表 2-1-2 所示，當 W/C 約為 0.3 時，各單礦物可完全水化，而其相對之化學反應速率為 $\text{C}_3\text{A} > \text{C}_3\text{S} > \text{C}_2\text{S} \approx \text{C}_4\text{AF}$ ，因 C_3A 化學反應速率最快，在早期水化過程扮演重要角色。一般來說，早期(0~1 小時)水化行為受 C_3A 之控制，而凝結及早期強度發展主要受 C_3S 控制。

表 2-1-2 普通卜特蘭水泥組成成份及水化產物^[3]

組成	含量 (%)	水化產物	完全水化水 量 (g/g _{solid})	水化熱 [J/g(dry)]
C ₃ S	55	C-S-H, CH	0.24	-517
C ₂ S	20	C-S-H, CH	0.21	-262
C ₃ A	6	AF _m	0.80	-1144
		AF _t	2.13	-1672
C ₄ AF	9	C ₆ AFH ₁₂	0.37	-418
CaSO ₄ (souble)		CaSO ₄ · 2H ₂ O	0.26	≈ -200
CaSO ₄ (insouble)	5		0.26	-124
CaSO ₄ · 0.5H ₂ O		CaSO ₄ · 2H ₂ O	0.19	-104
(Na ₂ , K ₂)SO ₄	1	—	—	
CaO		CH	0.32	-1166
典型第 I 型水泥		C-S-H, CH	~0.3	~-500
		AF _t		
		AF _m		

由於 C₃A 之高活性及六角狀 C-A-H 水化物之形成，因此 C₃A 之水化反應須與石膏存在與否要共同討論。藉著與石膏反應產生 AF_t 與 AF_m(式 2-1 與 2-2)，控制 C₃A 之急速水化反應，故石膏可視為如同加入熟料中之化學摻料，作為控制鋁酸鹽相水化產物之性質；換言之，硫酸鹽在水泥水化中扮演著決定之角色。





AFm

C=CaO, A=Al₂O₃, H=H₂O

由於水泥本身為一多相及多組成之無機材料，因此水泥在單獨水化時，其機理與特性就已相當複雜；而強塑劑本身係由一分子量分佈極廣之高分子、其他副產品及為特殊目的所添加之附加物等物質所組成。因此水泥與強塑劑間交互作用之了解，對材料之正確使用、系統化方法之建立是必需的，而水泥添加強塑劑後之水化過程如何改變，亦值得進一步探討。

2-2 強塑劑

目前國內所使用的強塑劑，大多數是廠商自國外進口原料，在國內加水摻配成市售之液態強塑劑，在市場上強塑劑的成份概略可分為磺化奈甲醛聚合物（sulphonated naphthalene formaldehyde condensates，簡稱 SNF）、磺化三聚氰胺甲醛聚合物（sulphonated melamine formaldehyde condensates，簡稱 SMF）、改良式磺化木質素（modified saltsof ligninsulfonates，簡稱 MLS）、羧酸高分子聚合物（polycarboxylic acidsodium salt，簡稱 PCA）：

1. 磺化三聚氰胺-甲醛聚合物(SMF)

磺化三聚氰胺-甲醛聚合物由一般製造樹脂技術生產而成，其聚合物結構式如圖 2-2-1，n 值約為 50 ~60 之間， $M_w=2\times 10^4$ ，由於有磺酸根在側鏈上使之易溶於水，且在高用量時不會太過延遲或增加輸氣，早期強度好，但摻劑本身會隨時間、溫度及酸鹼度而改變分子量，甚至放久會形成硬化樹脂，造成安定性不良，尤其台灣之高溫環境下使用上極不方便，坍塌甚劇，適用性較差其外觀呈透明帶有輕微混濁之乳白色。

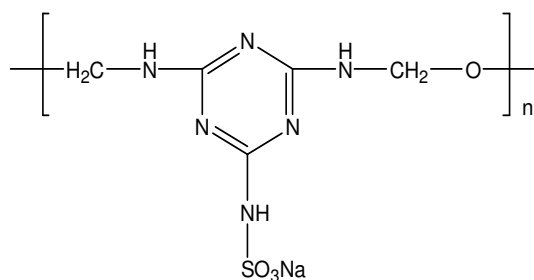


圖 2-2-1 SMF 之結構式^[4]

2. 磺化奈-甲醛聚合物 (SNF)

磺化奈-甲醛聚合物由奈酸經由添加磺化甘油或三氧化硫程序，並與甲醛作用誘導聚合，而硫酸被氫氧化鈉中和產生，其結構式如圖 2-2-2。n 值約 5~10， $M_w=2 \times 10^3$ ，此類多了鈉鹽的存在，也因側鏈有磺酸根而易溶於水，外觀呈暗棕色為弱鹼性，高減水率，但不耐混凝土之侵蝕，分散性只能維持 10-15 分鐘，嚴重坍度損失，且易泌水及龜裂，對於溫度高低變化使用量也會有較大的改變，使用者較難適從。

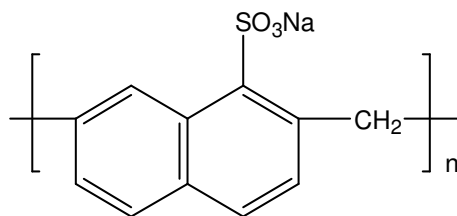


圖 2-2-2 SNF 之結構式^[5]

3. 改良磺化木質素 (MLF)

改良磺化木質素為生產木材紙漿的副產品，經過中性化析晶和發酵作用程序，產生不同純度的磺化木質素，其分子構造物為酚丙烷的取代物，包括-OH、-COOH(carboxye)、-C=O 和 SO₃H，其結構式如圖 2-2-3。Mw=20,000~30,000，而分子量變化範圍由數百至 100,000，其分子量可以由膠體滲透分析儀(GPC)測出。新拌混凝土凝結時間較長，絕不能超量使用否則會有析離之隱憂，摻劑本身也較易產生沈澱、發霉不利使用。磺化木質素有許多鹽類形式以鈉鹽及鈣鹽最廣泛，但鈉鹽在水中的溶解度與解離度較高，在低溫環境下較不會有沈澱析離現象，可提供較穩定的效能，外觀呈淡棕色。

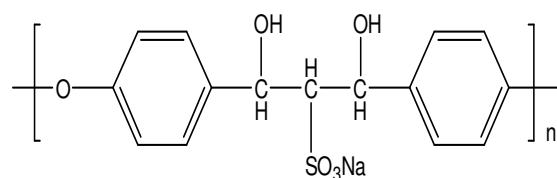


圖 2-2-3 MLS 之結構式^[6]

4. 羧酸高分子聚合物 (PCA)

由許多具有羧酸根的單體聚合而成，有長側鏈的高分子，行為和 SNF 與 SMF 大不相同。Mw=20,000，多以鈉鹽形式存在，外觀

呈棕褐色，pH 值為 3~9.5。長鏈上之支鏈可依需要外接不同化學分子結構，水泥漿流變行為會因添加不同外接分子而有不同的行為變化，結構式如圖 2-2-4 所示，其特性在於減少傳統強塑劑易坍度損失之問題，及改善易泌水及析離現象，另較不易受溫差大小而對混凝土強度有很大之改變。

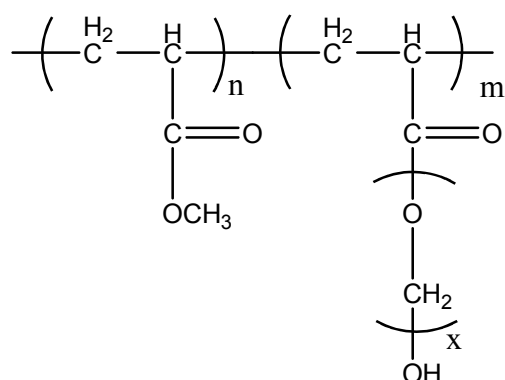


圖 2-2-4 PCA 之結構式^[7]

2-2-1 強塑劑之分散機制

水泥漿體因表面帶有正負電荷，彼此產生靜電吸引力而造成絮凝 (flocculation)，但加入強塑劑後會使水泥粒子分散。絮凝時水泥粒子會將水分束縛，造成漿體流動性不佳，即大量的水被禁錮在這些凝聚體中，沒有發揮作用，如圖 2-2-5

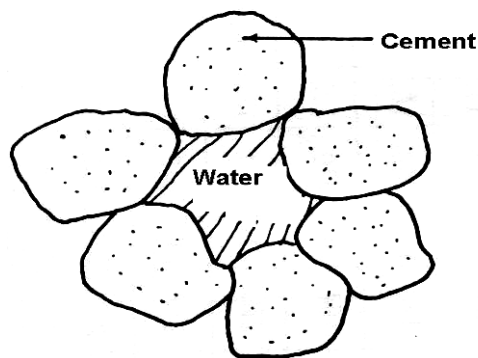


圖 2-2-5 水泥顆粒絮凝與束縛水^[8]

強塑劑添加於混凝土中可藉由其結構中之極性基（ $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COOH}$ ）或離子基（ $-\text{SO}_3^-$ 、 $-\text{COO}^-$ ）吸附於水泥粒子表面，使水泥顆粒表面均帶負電荷而相互排斥達分散效果。其分散作用機制如下：

1. 靜電排斥 (electrostatic repulsion):

根據 Derjaguin, Landau, Verwey 與 Overbeek 的 DLVO 理論，粒子間之作用主要決定於靜電排斥力與凡得瓦耳吸引力兩者的相互競爭^[9, 10]。圖 2-2-6 為粒子間距離與位能的關係圖。當兩個粒子間距離為 ∞ 時，吸引力位能 (attractive energy, V_A)、排斥力位能 (repulsive energy, V_R) 和總位能 (total potential energy, $V_T = V_A + V_R$) 均為 0。當兩粒子互相接近，粒子間距離增加時，排斥力漸增、 V_R 漸增，吸引力漸增、 V_A 漸增減； V_T 則呈現先增，至達一相對最高值 ($V_{T\max}$) 後漸減，至達一最低值 ($V_{T\min}$)

後，再度漸增而趨於 ∞ 。 V_{Tmax} 又稱為最大位能障礙 (maximum potential barrier)，當漿體中粒子間距離甚大， V_T 介於 $0 \sim V_{Tmax}$ 間，此時漿體中粒子為分散狀態；當粒子接近致使總位能越過 V_{Tmax} ，此時粒子彼此便會互相聚集，成為絮凝狀態。

混凝土中若加入強塑劑後，由於強塑劑會吸附於水泥粒子表面，使水泥顆粒表面均帶負電荷，增加 V_{Tmax} 而使漿體較不易絮凝。

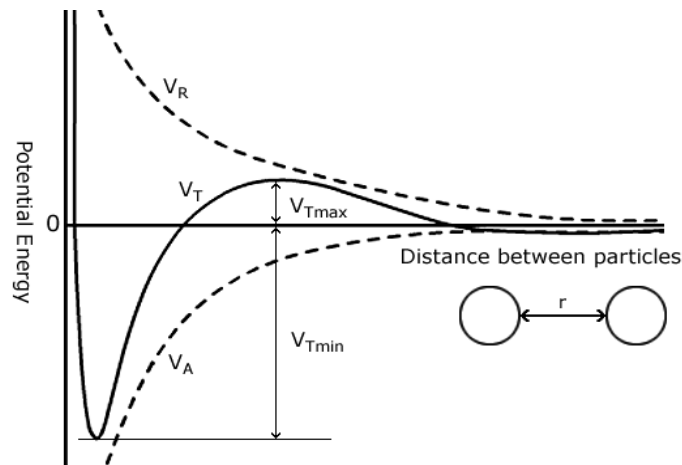


圖 2-2-6 粒子間距離與位能之關係圖^[11]

2. 立體障礙 (steric hindrance):

若吸附於水泥顆粒表面的強塑劑之化學結構中有較長之側鏈時，如圖 2-2-7 便會產生立體障礙，使得水泥粒子分散。隨著水泥水化反應的進行，由於產生之水化產物會包覆水泥粒子表面之強塑劑，因而降低強塑劑的分散效果，造成混凝土坍度損失。如果強塑劑之化學結構中有較長之側鏈，將可延長被包覆

的時間，故能減輕混凝土坍度損失。

Chandra 和 Björnström 之研究結果顯示，因為 PCA 有長側鏈提供立體阻礙，明顯的降低水泥漿體的坍度損失，其坍度維持的能力較 LS、SNF 與 SMF 優異^[12]

Lewis and Kirby 合成帶有靜電斥力的聚合物 PAA，其吸附量大於共聚物 PAA / PEO，但其分散效果卻明顯比 PAA / PEO 來的差，因為 PEO 為一不帶電之長側鏈單體，所以 PAA / PEO 不只有靜電排斥力，立體障礙更是主因^[13]。

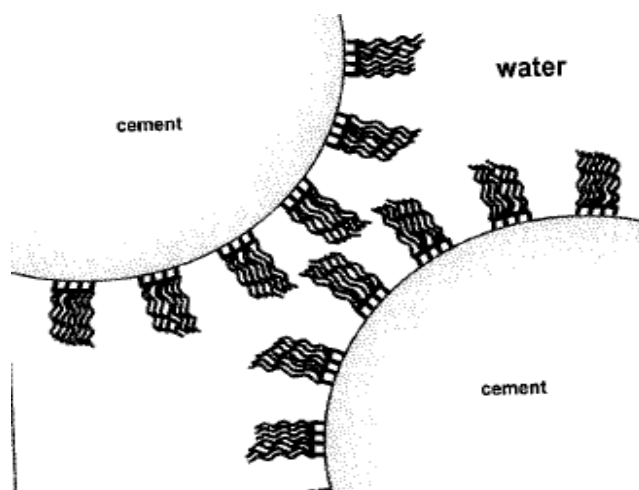


圖 2-2-7 具長側鏈的強塑劑吸附於水泥顆粒表面，產生立體障礙
示意圖^[11]

2-2-2 水泥與強塑劑之間的吸附行為

水泥對強塑劑的吸附行為與水泥漿體的物理性質有關，而且吸附量與水泥顆粒表面微結構及組成均有密切關係。

水泥顆粒對強塑劑對之吸附行為，曾做過相關研究。利用

紫外光／可見光吸收光譜儀(UV)進行(SNF)強塑劑吸附於水泥顆粒上之研究，發現吸附量隨強塑劑聚合 (polymerization)程度之增加而增加；Cunningham 等人排除層析法(size exclusion chromatography)進行(SMF)強塑劑之吸附特性，且發現強塑劑中較高分子量 部份將優先吸附於水泥顆粒上。Anderson 及 Roy^[14]亦利用 UV 吸附技術比較了各種不同種類強塑劑對水泥分散性之優劣；其後所進行之相關研究，則指出強塑劑分子量與吸附行為有某種關係存在，強塑劑達最高吸附量時，將有一最佳分子量^[28]。

當水泥一接觸到水後，鈣離子立即釋放出而進入溶液且強塑劑吸附於水泥顆粒表面，因此此表面變成帶正電荷，而溶液中之強塑劑即吸附於此表面而阻礙水化之進行，由於強塑劑有分散之作用，可增加水泥漿體之工作度且藉著擴散作用通過保護層 (coating) 進入水泥顆粒，因此造成此系統內壓力增加而破壞保護層，進而使水化作用加速。

強塑劑和水泥及水拌合時，在不同的階段，強塑劑可能有一游離狀態或吸附狀態，圖 2-2-8 為 SMF 型強塑劑對水泥、C₃A 及 C₃S 在水中之吸附行為，圖中顯示強塑劑與 C₃A 之間的吸附反應在幾分鐘之內即被大量的吸附；對 C₃S 而言，開始的第一個小時

僅有少量的吸附反應，但 5 個小時後，由於顆粒得以分散以及水化持續進行而繼續吸附。對水泥而言，開始時之迅速反應後幾乎沒有吸附反應的進行，至 4~5 小時後持續吸附反應，這是受水泥中 C_3S 水化的影響。

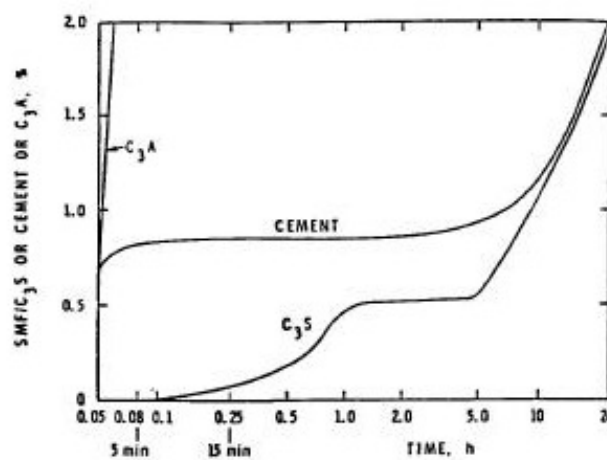


圖 2-2-8 SMF 型強塑劑對水泥、 C_3A 及 C_3S 在水中之吸附行為^[15]

2-3 混凝土

混凝土由水、水泥、粗細骨材及摻料拌合凝固而成的物質。

圖 2-3-1 為混凝土材料組成。早期混凝土沒有添加摻料，主要

以調整水灰比來控制強度，但在低水灰比時會有施工上的困難，所以後來會在混凝土中添加化學摻料、礦物摻料、特殊摻料來提高混凝土的工作性，形成高性能混凝土(HPC)或自搗實混凝土(SCC)。

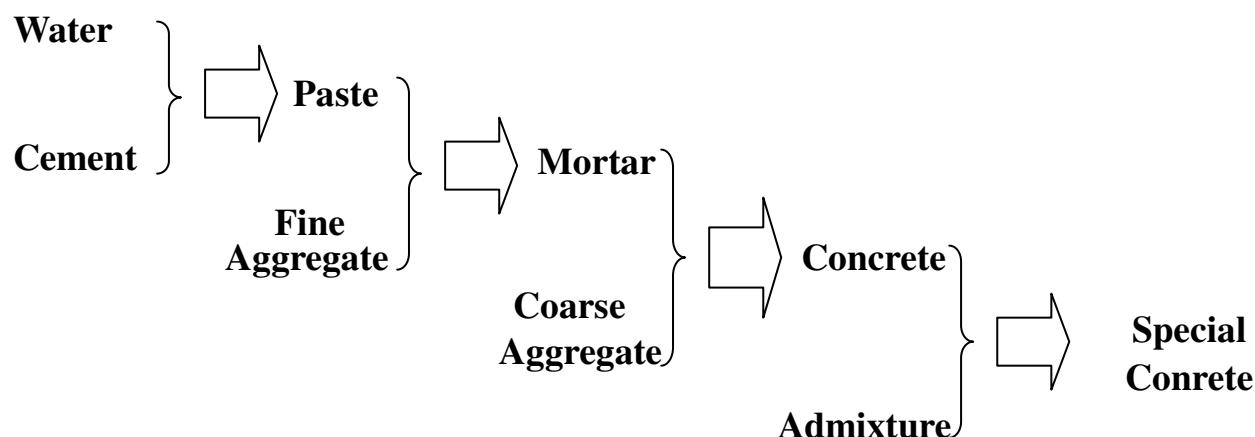


圖 2-3-1 混凝土材料組成^[16]

影響混凝土工作性及維持性之因素如下：

1. 強塑劑種類

添加不同類型強塑劑(SP)會對混凝土工作性有不同的影響。

Hanehara 與 Yamada^[17]和 Collepardi^[18]的研究結果顯示，添加 PCA 的混凝土比添加 SNF、SMF 者坍度維持性較佳。

2. 強塑劑添加劑量

強塑劑添加劑量愈高，所得混凝土之工作性愈佳；於飽和劑量時呈現最佳工作性，之後若再加入過多的強塑劑可能會使混凝土發生泌水、析離現象。

3. 強塑劑添加時間

Hanehara 與 Yamada^[17], Hsu 等人^[9]的研究均顯示延遲添加強塑劑的混凝土有較佳之工作性。

4. SP 吸附量

Kim 等人^[10]研究 SNF 對水泥漿體流動性的影響，發現漿體中若未添加 Na_2SO_4 時，SNF 在 30 min 前幾乎都已經吸附於水泥表面，並成為水化產物的一部份，所以無法維持漿體持續的流動性。若 Na_2SO_4 被加入漿體，便會釋放出 SO_4^{2-} 而使得 SNF 較少吸附於 C_3A 及 C_4AF 上，所以有較多的自由 SNF 分子殘留於漿體中，自由 SNF 分子會與已吸附於水泥表面的 SNF 分子產生排斥而促進及維持漿體的流動。

黃宏隆之研究^[20]結果顯示水泥粒子對強塑劑的吸附量越大，所得漿體流動性越佳。

5. 水泥成分、保存方法

Chandra 與 Björnström^[21]研究 LS 與 SMF 和三種水泥: ordinary Portland cement, low alkali cement, 及 white cement 之相容性。雖然 white cement 的顆粒較細，照理來說所形成的漿體

流動性會較差，但實驗結果卻相反，因為 white cement 中的 C_3A + C_4AF 與 alkali content 之含量都偏低， SO_3 成分偏高，所以 SP 大多滯留在溶液中使得漿體流動性較佳。

Hanehara 與 Yamada 的研究^[22]結果顯示將水泥暴露於空氣中，水泥會逐漸水化生成 $Ca(OH)_2$ ，使得水泥漿的流動性變佳。

6. 拌合溫度

Soroka 與 Ravina 的研究^[23]結果顯示在相同配比之下，溫度上升，混凝土的坍度損失增加，凝結時間縮短。

7. 礦物摻料

礦物摻料取代部份水泥，可減少水泥用量，並延長凝結時間，例如加入的飛灰對抑制 C_3A 水化速度之效果比石膏明顯，因飛灰可迅速的釋出硫酸根與鈣離子，與 C_3A 產生鈣礬石，並沉澱於 C_3A 表面形成保護層，隔絕 C_3A 與水的接觸，故可遲緩 C_3A 的水化速度^[24]。

8. 強塑劑分子量

Yamada 等人之研究結果顯示在側鏈(PEO)長度相同情況下，PCA

之 M_w 為 3.6×10^4 流動性高於 M_w 為 2.2×10^4 與 8.6×10^4 者^[25]，而實驗室所合成強塑劑 PMAMP 也發現 M_w 為 5.5×10^4 有最佳流動性和工作性如圖。^[26]

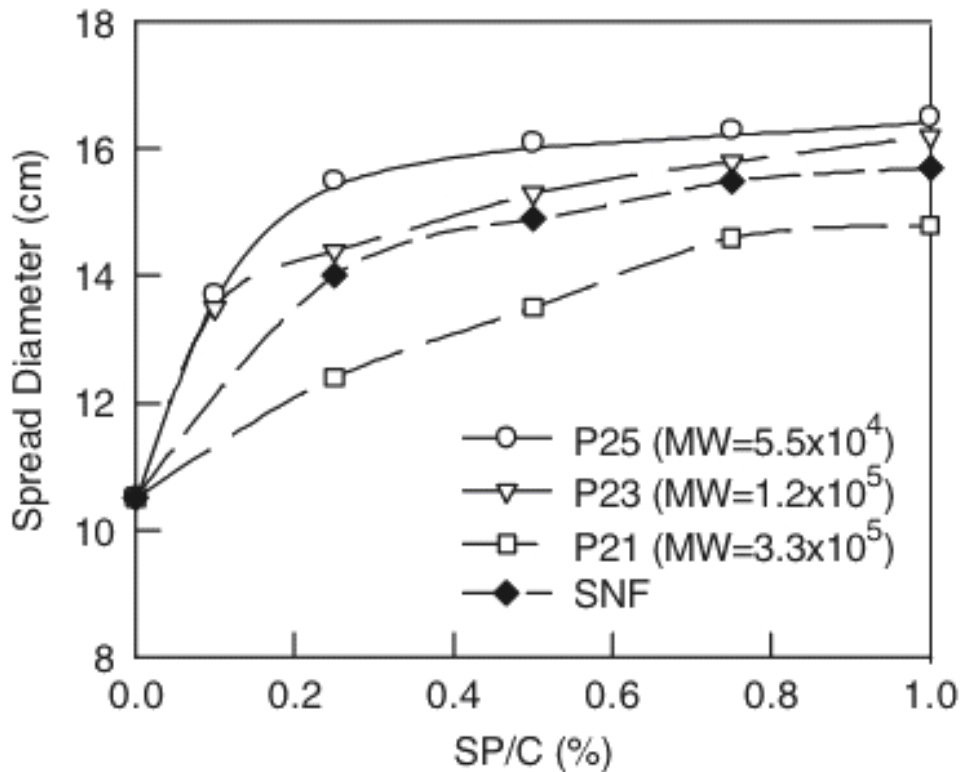


圖 2-3-2 不同分子量對混凝土坍度的影響

2-3-1 強塑劑混合應用

業界為了降低強塑劑添加至混凝土的經濟性及提高坍度維持性也持續開發更多元的強塑劑，相對於新型 PCA 系強塑劑雖然能使混凝土有較佳的坍度維持但是其價格卻比常用 SNF 系強

塑劑高。Coppola^[27] 等人著手研究 SNF 與 PCA 及 MLS 與 PCA 藥劑以三種不同比例混合，期望能降低強塑劑價格且又有坍度維持性。

在早期考慮到經濟效益就拿價格比較便宜 MLS 和磺酸系 SNF 和 SMF 混合使用，發現混合效果不錯，而在 PCA 問世之後，如法泡製拿比 PCA 便宜許多的另外兩組強塑劑 MLS 和 SNF 分別混合使用，結果發現 PCA 和 MLS 有較好的相容性如圖 2-3-3

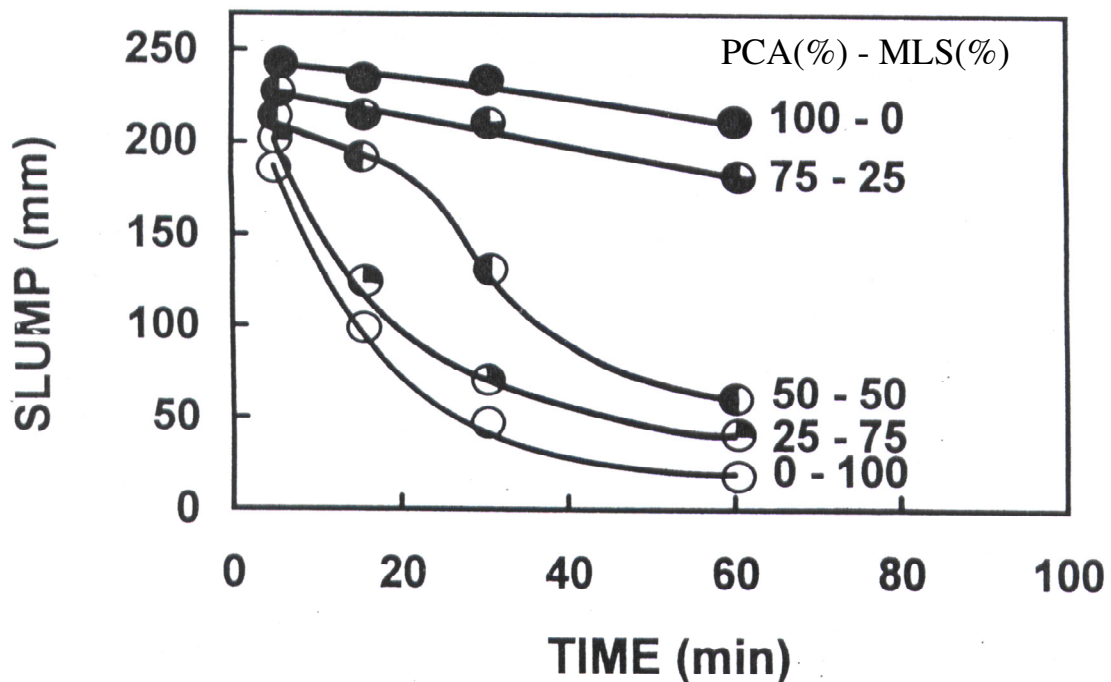


圖 2-3-3 添加不同 PCA 與 MLS 比例的混凝土之坍度維持^[27]

不過 PCA 和 SNF 互相混合使用時卻發現在 SNF 比例比較高時混凝土坍度有明顯往下掉的趨勢如圖 2-3-4

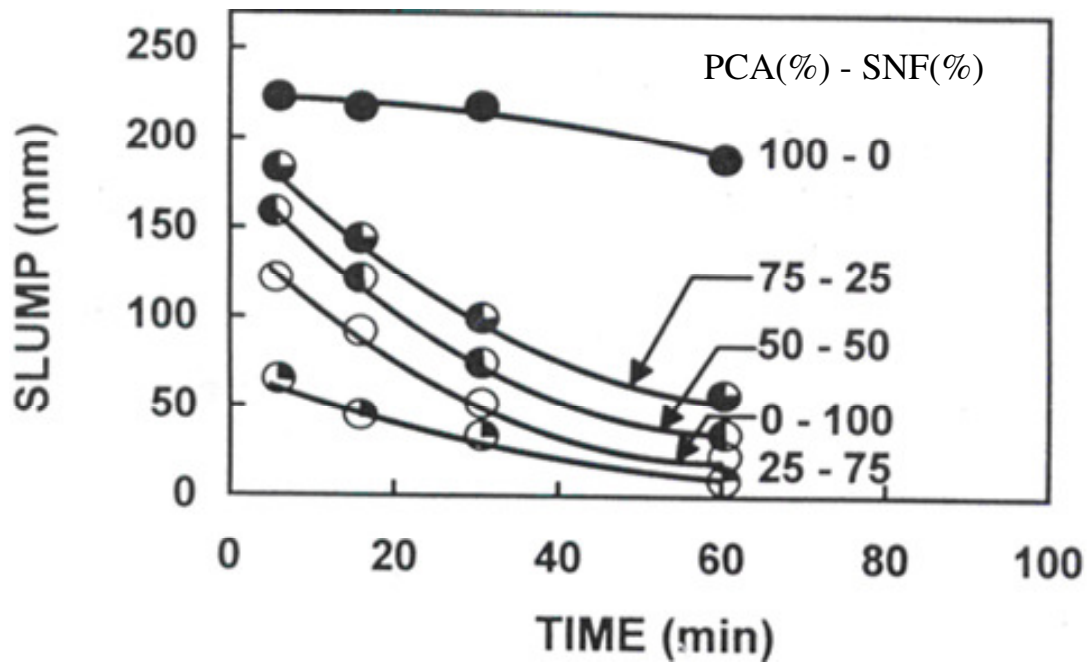


圖 2-3-4 添加不同 PCA 與 SNF 比例的混凝土之坍度維持^[27]

不只 PCA 和 SNF 在混凝土相容性不好，在變數更少的沙漿甚至使用在水泥漿中也是隨著 SNF 比例增加則流度有明顯下降的趨勢。

2-4 高分子鹽析現象

鹽析是純化蛋白質這類高分子的方法之一。蛋白質的分子粒徑在 $0.1\text{--}0.001\ \mu\text{m}$ ，屬於膠體範圍。膠體範圍的溶質因體積比較大一旦改變原本水溶液中自由水的水合能力，溶液中的蛋白質溶質則會改變對水的溶解度，在生化方面使用不同種鹽類或者鹽類濃度使得蛋白質改變原來的溶解度而有鹽溶或者鹽析現象，如圖 2-4-1 蛋白質溶解度隨著水溶液中鹽類濃度增加而有先增後減的現象。

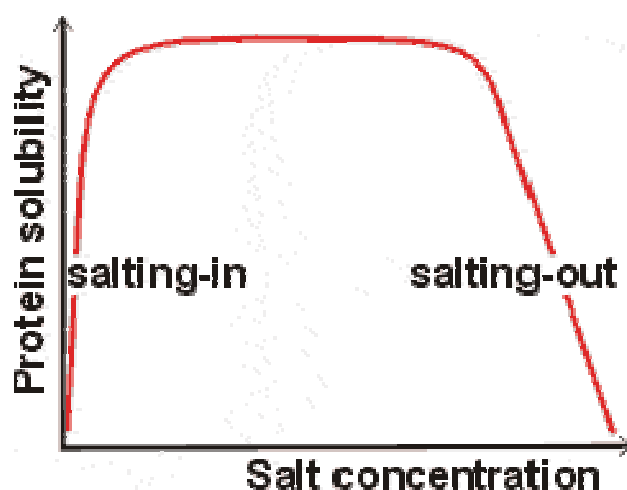


圖 2-4-1 鹽類濃度對蛋白質溶解度的影響^[28]

鹽溶現象(Salting-in)在鹽類低濃度下發生，原因是達到等電點(pI)的蛋白質淨電荷為零，分子間的排斥力下降，凝聚成大粒子沉澱下來。此時若增加緩衝液中離子濃度（如加入 NaCl ），則蛋白質的溶解度會漸漸上升，作用機制為鹽類離子包

圍蛋白質表面，與分子上的帶電基團或極性區域作用，進而增加水合效果所造成的。

鹽析現象(Salting-out)發生在鹽類濃度過高時使得原本溶解在水溶液中的蛋白質析出而沉澱，鹽析沉澱法通常用來得到粗蛋白質 (crude protein) 可以粗略去除蛋白質以外的物質。鹽析現象使用較容易和水發生作用的鹽類，此鹽類在水溶液中陰陽離子會分別影響水分子間的氫鍵(圖 2-4-2)，會使得原本水合在蛋白質上的水分子反而跑去和鹽類陰陽離子作用，因而暴露出蛋白質上的非極性區(疏水區)，蛋白質分子間非極性基團互相結合，造成大的沉澱粒子。

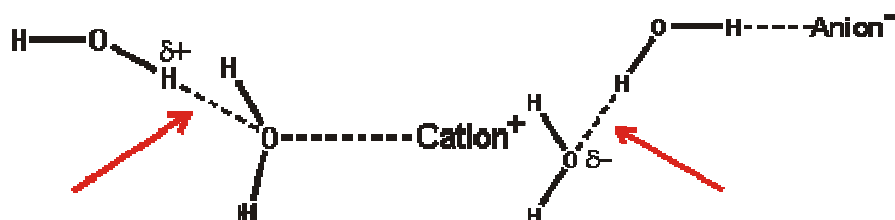


圖 2-4-2 陰陽離子對水分子氫鍵的影響

鹽類中陰陽離子也因本身極性不同而對水的作用力也不相同，由 **Franz Hofmeister** 找出一組序列(**Hofmeister series or lyotropic series**)^[29]會影響水結構的陰離子和陽離子：

陰離子： $\text{F}^- = \text{SO}_4^{2-} > \text{HPO}_4^{2-} > \text{COO}^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{ClO}_3^- > \text{I}^- > \text{ClO}_4^-$

陽離子： $\text{NH}_4^+ > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{Na}^+ > \text{Li}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Al}^{3+}$

越左邊的陰離子或陽離子水合能力越強，所以越左邊的離子越能搶走蛋白質上的水而有明顯的鹽析現象，則在蛋白質鹽析沉澱法中大多使用 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 這類型的鹽類。

一般高分子也對鹽類濃度多少而有溶解度上的變化，例如 Polyethylene glycol 會隨著不同鹽類的不同濃度則雲點 (Cloud point) 會有改變，如圖 2-4-3:

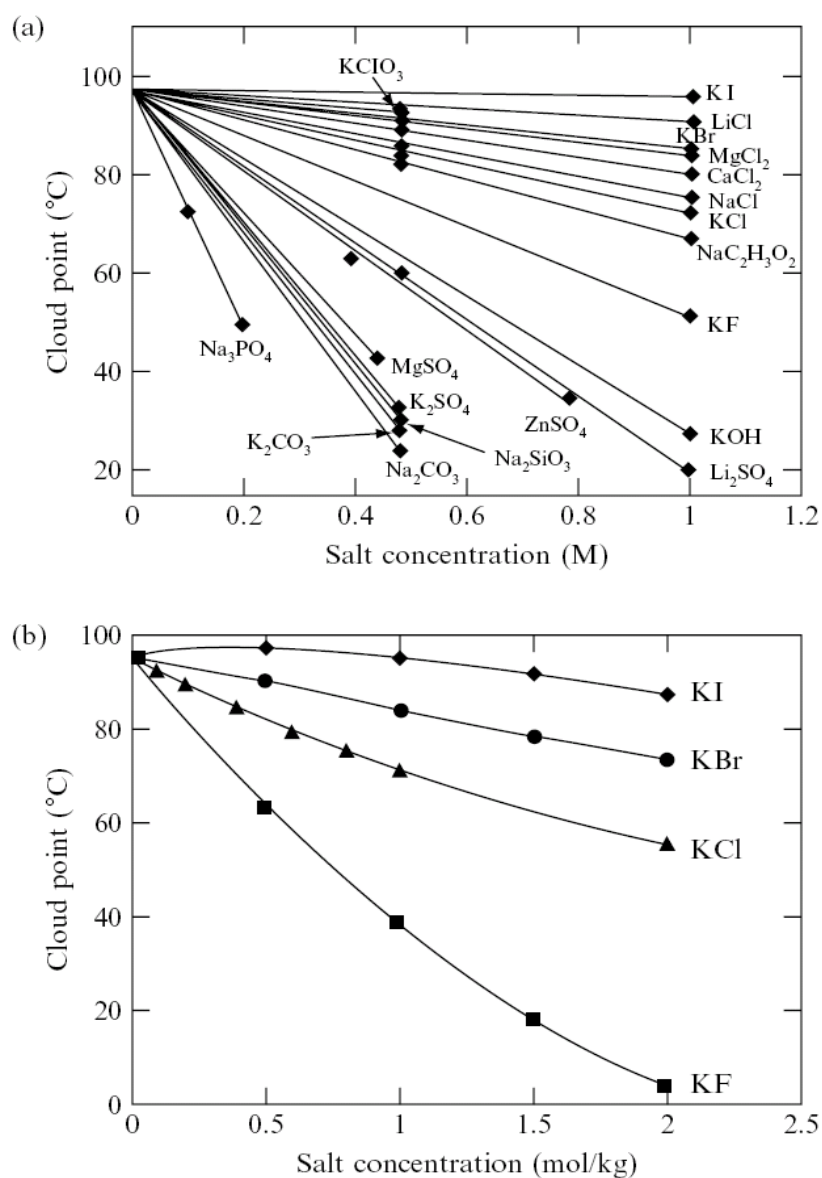


圖 2-4-3 不同鹽類濃度對 PEG 雲點分布圖^[30]

雲點就是在此溫度時高分子從溶液狀態變成不再溶解的膠體狀態，所以在相同溫度下可溶解 PEG 的量會隨著鹽類濃度不同而有所變化，則可以選適當的鹽類增加其濃度來使得 PEG 不溶解而析出。

改質過的纖維素 Ethylhydroxyethylcellulose 也是會隨著水溶液中鹽類濃度的不同而雲點值有所改變，而且並不是像 PEG 不管哪種鹽類濃度只要增加則雲點值也隨之下降，在 Ethylhydroxyethylcellulose 實驗當中發現使用 NaI 和 NaSCN 會隨著濃度增加雲點值先增加後減少的狀況如圖 2-4-3:

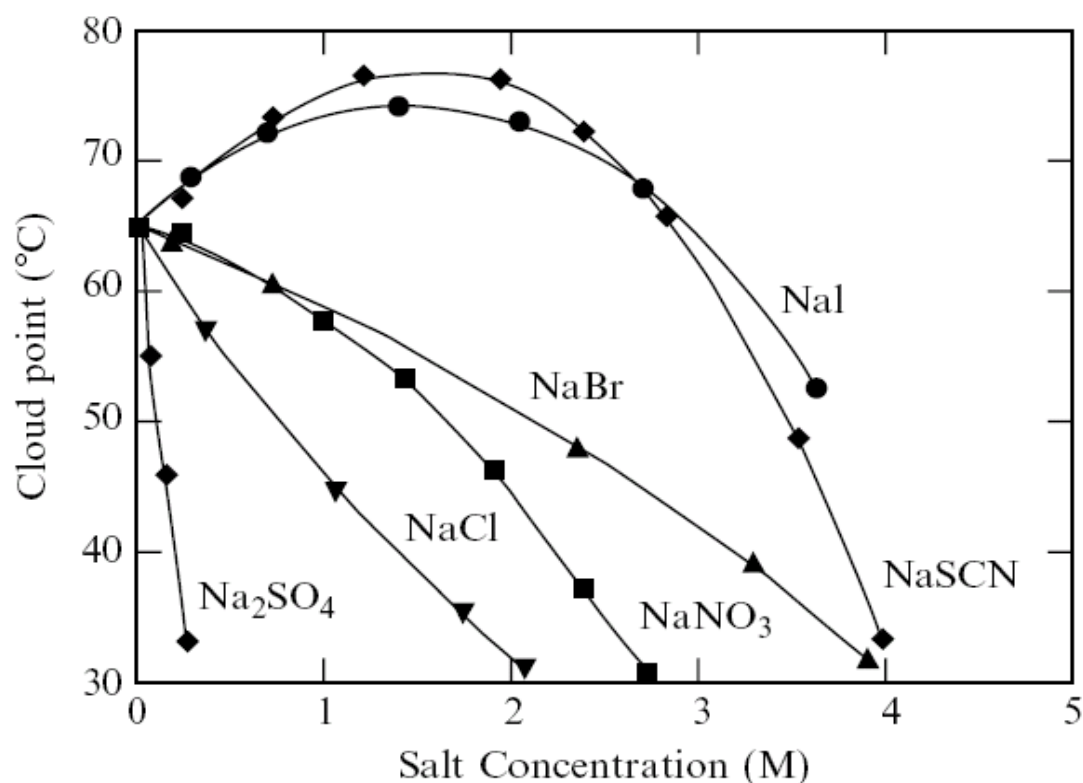


圖 2-4-3 不同鹽類濃度對 EHEC 雲點分布圖^[31]

第三章 實驗部份

本研究主要探討商用強塑劑 SNF (HPC1000、YC-301) 和 PCA (A30、K6)混合使用對水泥漿體迷你坍度、坍度維持，在藥劑混合下改變拌合水的 pH 值且觀察個別藥劑和混合藥劑在模擬水泥漿中離子強度下之鹽析現象，針對鹽析現象使用不同溶劑加以改善。

3-1 實驗流程

本研究在水泥漿流動度試驗，兩兩種強塑劑 (HPC100、A30)、(YC-301、K6)依在水泥漿中最佳劑量分別取 75%N(HPC1000、YC-301)－25%C(A30、K6)和 50%N(HPC1000、YC-301)－50%C(A30、K6)和 25%N(HPC1000、YC-301)－75%C(A30、K6)找出混合比例中效能最差，重複使用這個比例分別改變 pH 值、拌合水對離子強度的影響，找出強塑混合時水泥漿流動度下降的原因。

3-2 實驗計畫

1. 分析儀器測試探討摻料 HPC1000、A30、YC-301、K6 分子量、pH 值、官能基及 UV 吸收、元素分析測定。
2. 測試添加單一藥劑的水泥漿之流動性與流動維持性。
3. 探討不同比例混合強塑劑對水泥的相容性

4. 探討改變混合藥劑拌合水 pH 值對水泥的相容性。
5. 探討混合藥劑拌合水加入不同鹽水溶液時所呈現混濁鹽析狀態。
6. 嘗試加入不同溶劑改變混合藥劑的混濁鹽析狀態。
7. 使用適當溶劑取代部分混合藥劑拌合水對水泥相容性的影響。

3-3 實驗材料

1. 藥品：

- (1) Sodium chloride (NaCl), 99.5%, ACROS
- (2) Calcium chloride (CaCl_2), 95%, SHOWA
- (3) Sodium hydroxide (NaOH), 97%, FISHER
SCIENTIFIC
- (4).Hydrochloric acid (HCl), 37%, ACROS
- (5) Methanol (CH_3OH), 99.8%, ACROS
- (6).Acetone ($\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$), 99.97%, ACROS
- (7) 2-Butanone ($\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$), ACROS

2. 水泥：

台灣水泥（卜特蘭第 I 型水泥），性質如表 3-3-1 所示。

3. 化學摻料：

HPC1000 和 A30 為欣得公司產品、YC-301 和 K6 為有麒公司產品。

表 3-3-1 水泥的性質

化學成分	SiO ₂ , %	20.04
	Al ₂ O ₃ , %	5.35
	Fe ₂ O ₃ , %	3.44
	CaO, %	63.16
	MgO, %	2.31
	SO ₃ , %	2.03
	Free-Lime, %	0.99
	燒失量(LOI), %	0.90
	不溶殘渣(Insoluble Residue), %	0.10
	C ₃ S	48
	C ₂ S	24
	C ₃ A	8.4
	C ₄ AF	10.5

3-4 實驗儀器

1. 凝膠滲透層析儀 (GPC)，包括
 - (1) 管柱 (Shodex OHpak KB-802.5, 804, 806, Japan)
 - (2) 幫浦 (Jasco PU-980, Japan)
 - (3) RI 偵測器 (Jasco RI-930, Japan)
 - (4) 訊號擷取器 (ABDC MP640, Taiwan)
 - (5) 層析軟體 (ABDC Chrom Manager 5.2 ed., Taiwan)
 - (6) 恆溫箱 (Sunway 940-C0, Taiwan)
2. 紅外線吸收光譜儀 (IR, Perkin Elmer Paragon 500 FT-IR, USA)
3. pH 測定儀 (HANNA pH211)
4. 電子秤 (AND, GH-202)
5. 攪拌器 (Hobart mixer)
6. 迷你坍度錐 (Mini-slump cone)
7. 離心機 (新光工業 CF-15C)
8. 濁度計 (EUTECH TN-100)
9. 可見—紫外線光譜儀 (VAREAN, 5000 UV-VIS-NIR Spectrophotometer)
10. 元素分析儀 (THERMO, FlashEA 1112 series)

3-5 量測與分析

1. 固含量測定

秤取適量化學摻料樣品置於烘箱中在 100°C 烘乾 24 小時

後，取出於乾燥器中冷卻，秤重樣品於烘乾前後之重量即可得固含量。

$$\text{固含量 (wt\%)} = (\text{烘乾後重量}) / (\text{烘乾前重量}) \times 100\%$$

2. pH 值測定

pH meter 經以標準液 pH = 4.0 , pH = 7.0 及 pH = 10.0 校正

後，用來測定待測溶液之 pH 值。

3. 凝膠滲透層析 (GPC) 分析

凝膠滲透層析儀 (GPC) 被廣泛應用於高分子聚合物之分子量分佈與大小的測量上，在其管柱內充填矽膠粒，沖提液與被沖提物由孔隙中流過，因沖提物之分子量大小不同，其滯留時間 (retention time) 也不同，分子量大者先被沖提出，分子量小者則較慢被沖提出。將樣品之滯留時間與標準品磺化聚苯乙烯 (sulfonated polystyrene；分子量為 1.3×10^6 , 1.0×10^5 , 3.5×10^4 與 8.0×10^3) 之滯留時間對分子量校正曲線比較，即可

得樣品之相對分子量分佈及大小，重量平均分子量 (M_w) 及數目平均分子量 (M_n) 可由下式求得：

$$\text{數目平均分子量 } M_n = \frac{\sum(A_i)}{\sum(A_i/M_i)}$$

$$\text{重量平均分子量 } M_w = \frac{\sum(M_i \times A_i)}{\sum A_i}$$

M_i ：GPC 校正曲線之分子量 (i :滯留時間)

A_i ：GPC 測得之訊號相對面積 (i :滯留時間)

實驗方法為將分散劑溶液稀釋及過濾後，以 microsyringe 取 15 μL 注入 GPC，使用 0.06M $\text{KCl}_{(\text{aq})}$ 為沖提液，流速為 0.8 mL/min，滯留時間為 20 ~ 38 min，管柱恆溫 40°C，壓力 60 ~ 65 kg/cm^2 。

4. 紅外光 (IR) 光譜分析

將樣品乾燥並磨碎與 KBr 混合，以打片機加壓 (約 300 kgf/cm^2) 製成圓薄片，置入 Perkin Elmer Paragon 500 FT-IR 中，在波數 400 cm^{-1} ~ 4000 cm^{-1} 範圍內，以 4 cm^{-1} 之解析度掃描 16 次得樣品的 IR 圖，由圖來分析樣品所含官能基。

5. 紫外光(UV)光譜分析

將樣品依吸收度大小做稀釋放入 Cell，將 Cell 置入 5000 UV-VIS-NIR Spectrophotometer 中，在波長 200nm~400nm 範圍內，以 1nm 之解析度掃描 4 次與 reference cell 扣除背景值得樣品的 UV 圖，由圖來分析樣品所含官能基並製作吸收度和濃度的檢量線。

6. 濁度測試

濁度計經過 800 NTU, 100NTU, 20NTU, 0.2NTU 標準液校正後，用來測定水溶液的濁度值。

7. 水泥漿體拌製

取 650 g 的水泥，加入 195g 的水及不同劑量的強塑劑於拌合碗中，而後慢速攪動 30 sec，再靜置 30 sec，最後以中速攪動 1 min 後製得水泥漿體。

8. Pore solution 取得

將已拌好的水泥漿體用 ADVANTEC 5A 濾紙抽泣過濾一個小時，再把取得的液體放置離心機中以 3000rpm 離心半個小時，取上

層澄清液，此液體為該水灰比下的 pore solution。

9. 水泥漿體迷你坍度與坍度性維持測量

將迷你坍度錐（圖 3-5-1）放置於一水平玻璃平板中央圓圈處，將拌合好的水泥漿體倒入迷你坍度錐中填滿，之後在其兩側各敲 5 下確保填實後，迅速將迷你坍度錐垂直拉起，並量測其擴散直徑，擴散直徑即為迷你坍度。在 0 min 測量為水泥漿體初始擴散半徑，放置 60 min 之後為水泥漿體晚期擴散半徑。

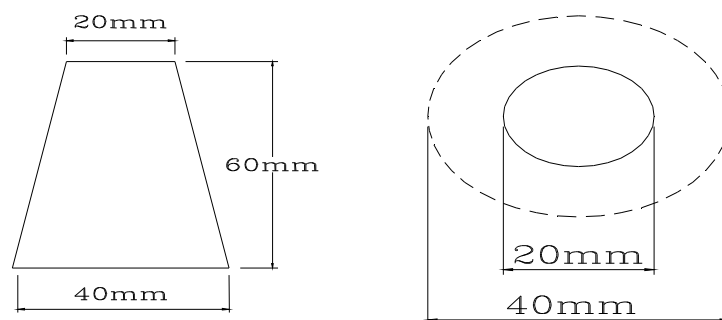


圖 3-5-1 迷你坍度錐示意圖

10. 強塑劑(HPC1000、A30)氮、碳、氫元素比例測定

元素分析儀將放入的樣品經過 1000°C 以上的高溫把樣品燃燒生成 N_2 、 CO_2 、 H_2O 混合物經過特殊之分離管分離後，可利用熱傳導偵檢器(TCD)分別測定其含量，再經資料處理機運算，

計算得到樣品中碳、氫、氮之重量百分比。實驗以 Sulfanilimide 當標準品，以標準品氮、碳、氫當已知的訊號最為檢量線，標準品氮、碳、氫要和樣品比例接近才能得到較正確的比例。

實驗方法為秤 2 到 10 mg 樣品或標準品置入錫囊中，折疊錫囊把空氣趕出，將已包好的錫囊樣品再秤重一次得到精確重量輸入至元素分析一參數中，開啟氮氣和氧氣，先設定空燒三到十次除去空氣對得到數據的影響。

第四章 結果與討論

4-1 化學摻料基本性質分析

表 4-1-1 是化學摻料的性質分析。由表 4-1-1 得 N1(HPC1000), N2(YC-301) 兩種摻料為磺酸系強塑劑 (SNF)，固含量分別為 40.6、43.5，為棕褐色液體，帶有 $-\text{SO}_3^-$ 官能基；C1(A30), C2(K6) 兩種摻料為羧酸系強塑劑(PCA)，固含量分別為 29.7、45.2，為淡黃色液體，帶有 $-\text{CO}_2^-$ 官能基。

表 4-1-1 化學摻料的基本性質

摻料 類型	摻料 名稱	官能基	外觀	固含量 (%)	pH 值	比重	分子量
SNF	N1 (HPC1000)	$-\text{SO}_3^-$	棕褐色 液體	40.6	8.0	1.16	Mw=8.5×10 ³ Mn=5.9×10 ³ PDI=1.44
	N2 (YC-301)	$-\text{SO}_3^-$	棕褐色 液體	43.5	8.3	1.18	Mw=4.2×10 ³ Mn=3.1×10 ³ PDI=1.35
PCA	C1 (A30)	$-\text{CO}_2^-$	淡黃色 液體	29.7	2.7	1.04	Mw=2.4×10 ⁴ Mn=1.0×10 ⁴ PDI=2.4
	C2 (K6)	$-\text{CO}_2^-$	深黃色 液體	45.2	5.4	1.06	Mw=2.6×10 ⁴ Mn=1.5×10 ⁴ PDI=1.733

圖 4-1-1 ~ 4-1-4 分別為 N1(HPC1000), N2(YC-301), C1(A30), C2(K6)等四種摻料的 FT-IR 光譜圖。表 4-1-2 與 4-1-3 分別列舉各強塑劑之 IR 吸收波數。由圖得知 N1 與 N2 兩者的 IR 光譜具有對稱 S=O ($\sim 1150\text{ cm}^{-1}$)、不對稱 S=O (1350 cm^{-1})、S-O (680 cm^{-1})、C=C ($1400\sim 1600\text{ cm}^{-1}$) 與 O-H (3400 cm^{-1})吸收峰而 C-H($2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$)的吸收峰會被 O-H(3400 cm^{-1})的吸收峰重疊;C1 與 C2 兩者的 IR 光譜具有 C=O(1650 cm^{-1})與 O-H (3400 cm^{-1})的吸收峰。

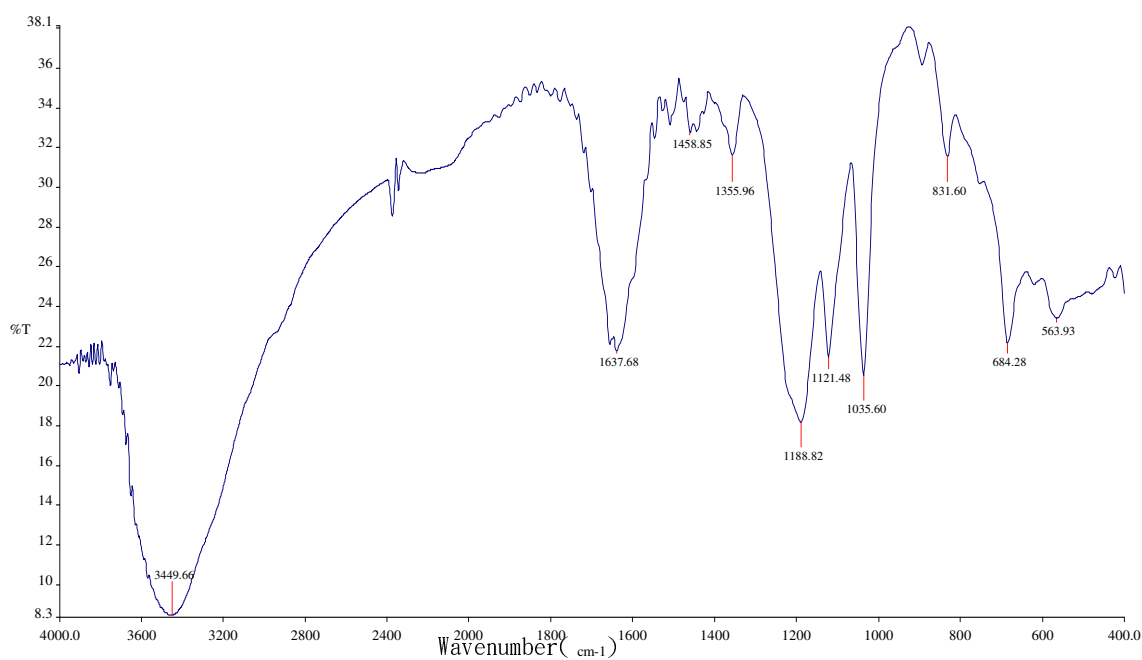


圖 4-1-1 N1 之 FT-IR 光譜圖

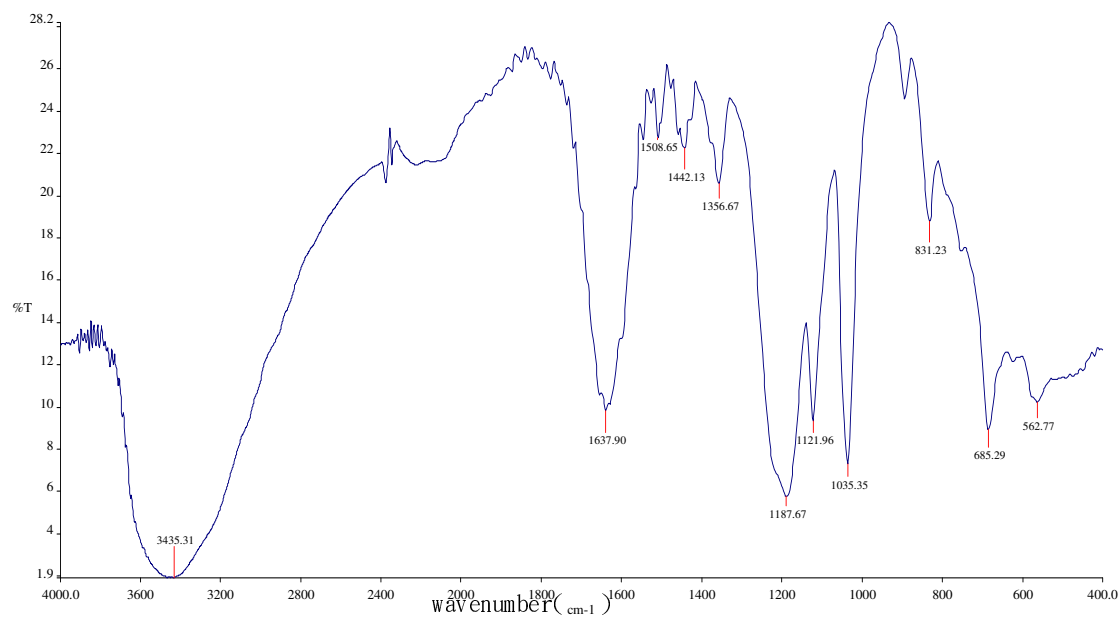


圖 4-1-2 N2 之 FT-IR 光譜圖

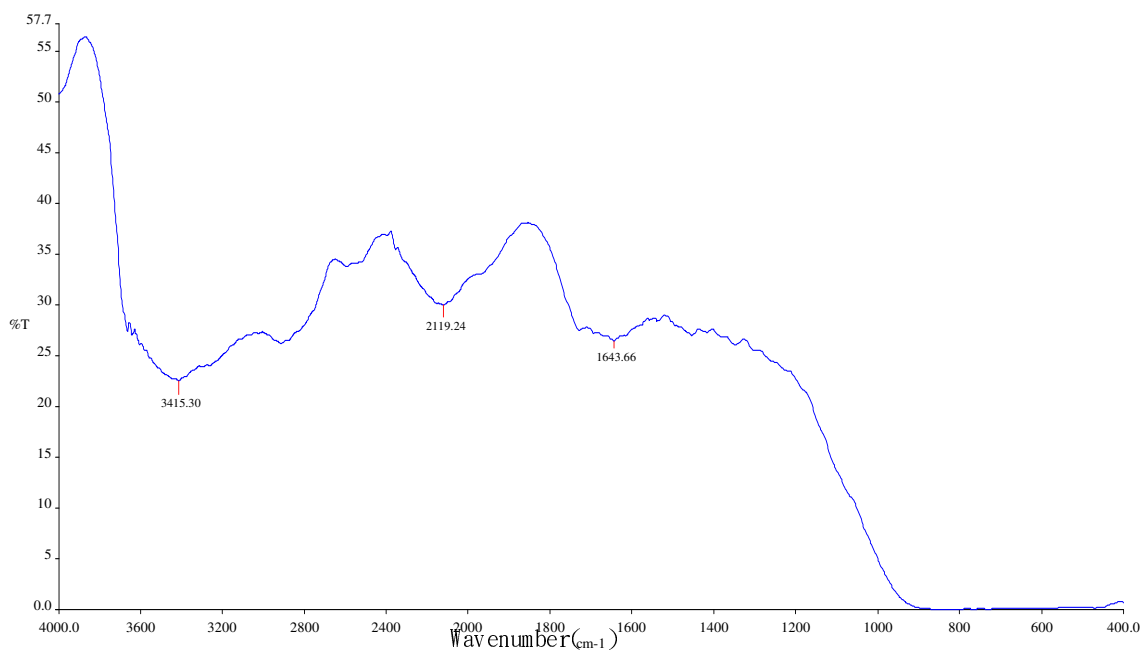


圖 4-1-3 C1 之 FT-IR 光譜圖

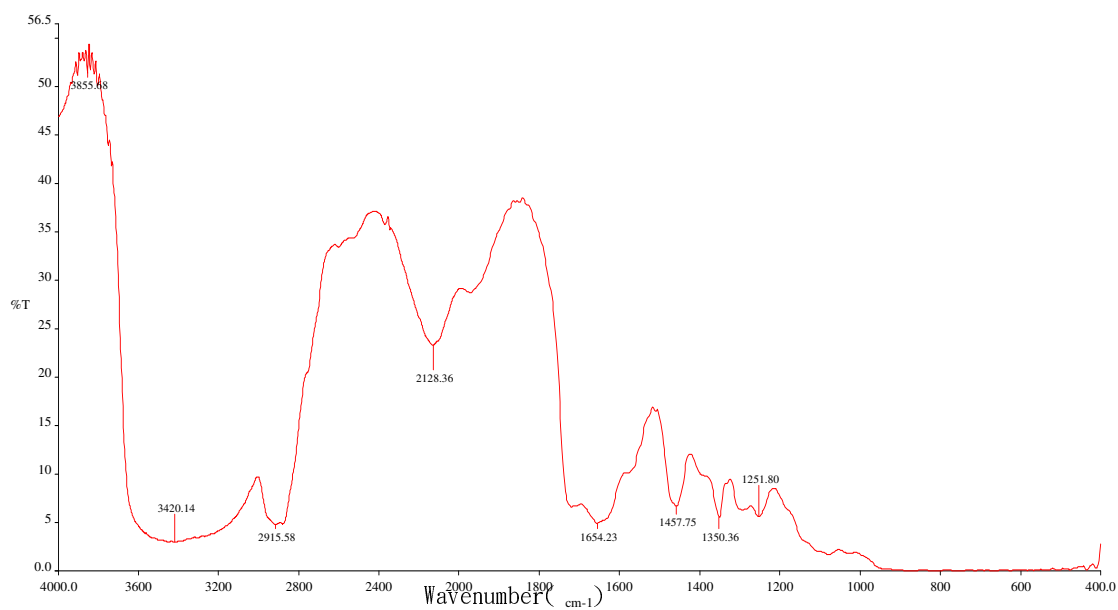


圖 4-1-4 C2 之 FT-IR 光譜圖

表 4-1-2 SNF 各官能基之 IR 吸收峰

官能基 (A) 強塑劑	S=O (sys $\sim 1150\text{cm}^{-1}$ asys $\sim 1350\text{cm}^{-1}$)	S-O ($\sim 650\text{cm}^{-1}$)	C=C ($\sim 1600\text{cm}^{-1}$)	O-H ($\sim 3400\text{cm}^{-1}$)
N1	1188 1355	684	1458、1637	3449
N2	1187 1356	685	1442、1637	3435

表 4-1-3 PCA 各官能基之 IR 吸收峰

官能基 (A) 強塑劑	C=O (~ 1650 cm ⁻¹)	O-H (2400 ~ 3400 cm ⁻¹)
C1	1643	3415
C2	1654	3420

圖 4-1-5、4-1-6 分別為 N1, N2 的 UV 光譜圖。圖中分別在 300nm、230nm 處有吸收 peak 分別代表為萘環的 secondary peak、primary peak，取不同濃度的 N2 在 230nm 的 UV 吸收峰對濃度作圖，建立檢量線，據此可用來得到樣品中 HPC1000 的濃度。

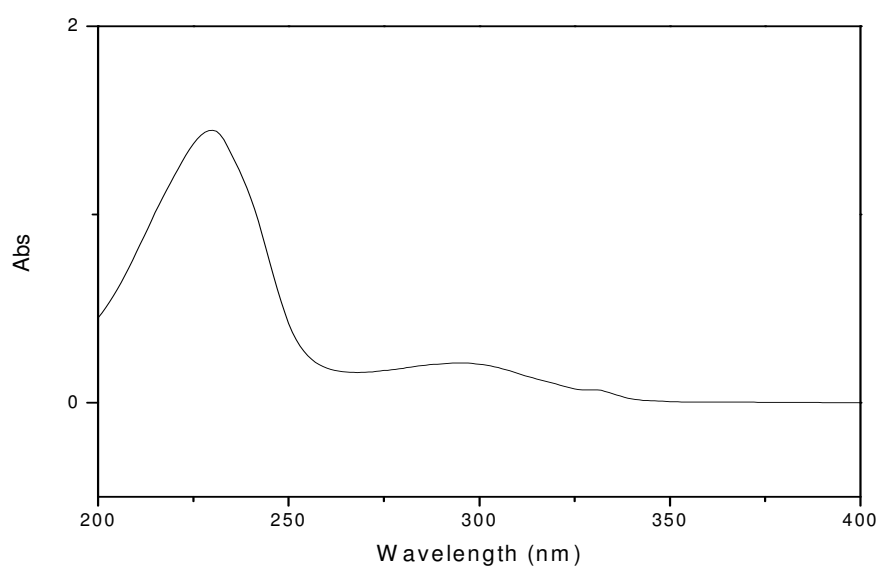


圖 4-1-5 N1 之 UV 光譜圖

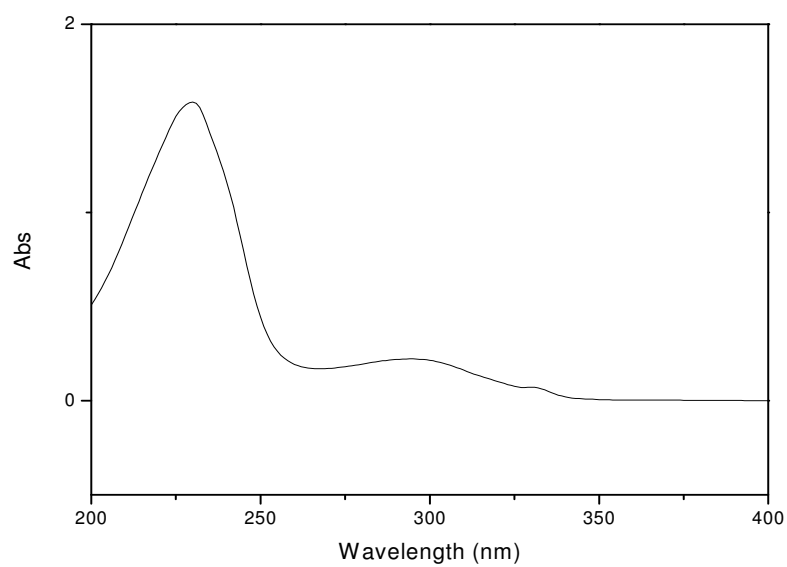


圖 4-1-6 N2 之 UV 光譜

由圖 4-1-7 分別取 N1 的重量 0.2 g、0.6 g、1.0g 溶在 DI water 中，配成 1.5×10^6 mL，從 UV 光譜偵測得到三組溶液之 UV 吸收值：

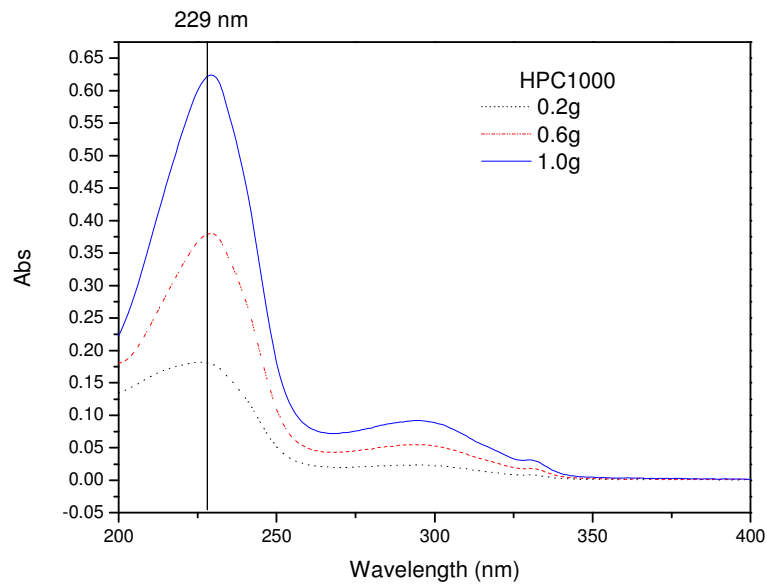


圖 4-1-7 三組 N1 溶液之 UV 光譜圖

圖 4-1-8 為利用圖 4-1-7 在 230nm 的 UV 吸收值對 N1 濃度作圖，
圖中吸收值為 X、克數為 Y 之線性方程式，得到 N1 檢量線為 $y = 0.5557x + 0.0612$ 。

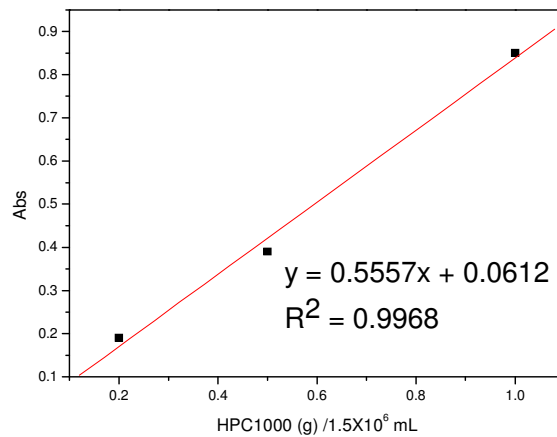


圖 4-1-8 N1 的檢量線

圖 4-1-9 和圖 4-1-10 分別為元素分析儀利用 Sulfanilamide 為標準品在元素分析儀所得碳、氫訊號強度積分面積對克數的標準檢量線。

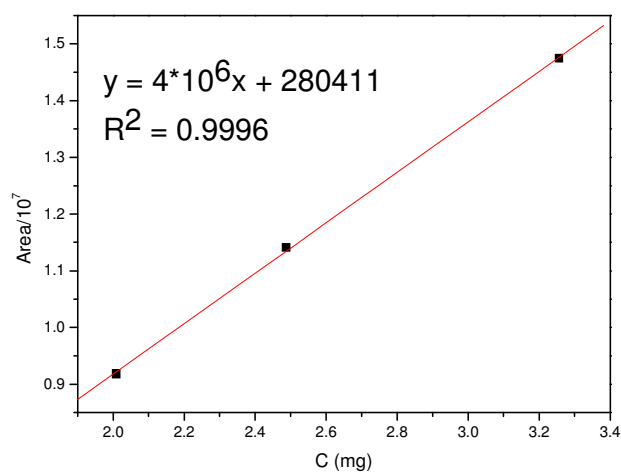


圖 4-1-9 碳的檢量線

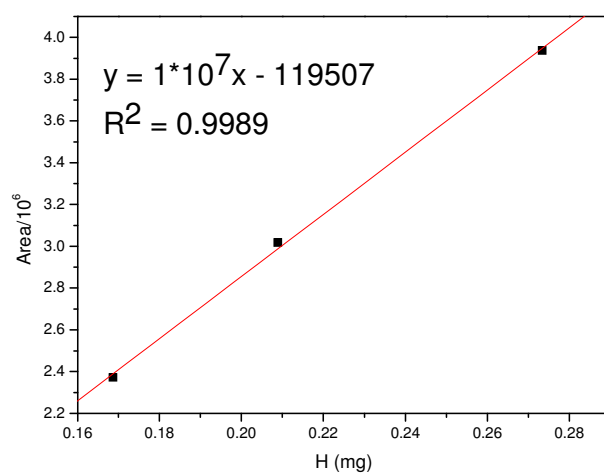


圖 4-1-10 氫的檢量線

表 4-1-4 N1 分子中碳、氫成份比例

樣品 N1		C%	H%
	樣品 1	45.46	3.78
	樣品 2	44.97	3.81
	樣品 3	45.26	3.39
	平均值	45.23±0.26	3.66±0.27

表 4-1-5 C1 分子中氮、碳、氫成份比例

樣品 C1		C%	H%
	樣品 1	49.66	8.78
	樣品 2	49.97	8.81
	樣品 3	50.34	9.59
	平均值	49.99±0.35	9.06±0.43

4-2 化學摻料之分子量

圖 4-2-1 是以分子量分別為 11.3×10^5 , 1.5×10^5 , 3.5×10^4 , 8.0×10^3 的磺化聚苯乙烯 (sulfonated polystyrene) 為標準品所得的校正線。

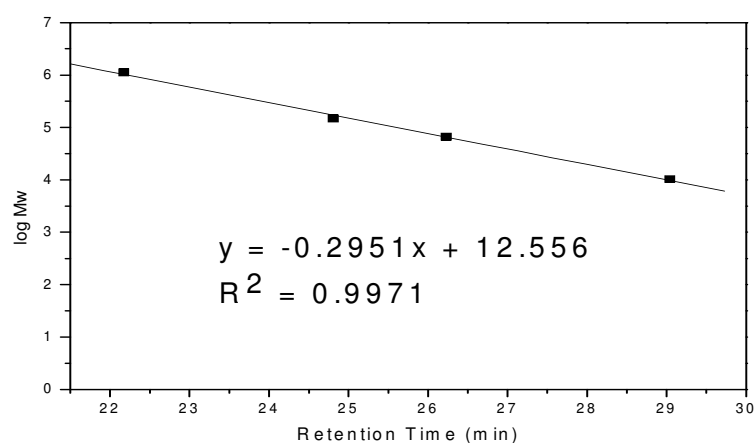


圖 4-2-1 GPC 分子量校正曲線

圖 4-2-2 為利用 GPC 量測得到的 N1 之分子量分佈圖，從而求得 N1 的重量平均分子量($\overline{M_w}$)為 8.5×10^3 、數目平均分子量($\overline{M_n}$)為 5.9×10^3 。

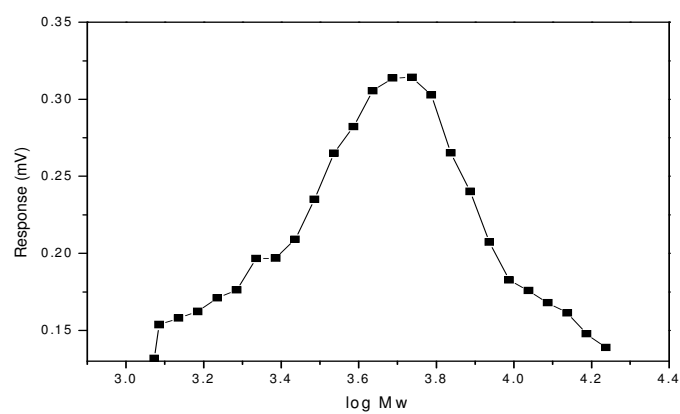


圖 4-2-2 N1 之分子量分佈圖

圖 4-2-3 是 N2 之分子量分佈圖，從而求得 N2 的 M_w 為 4.2×10^3 、 M_n 為 3.1×10^3 。

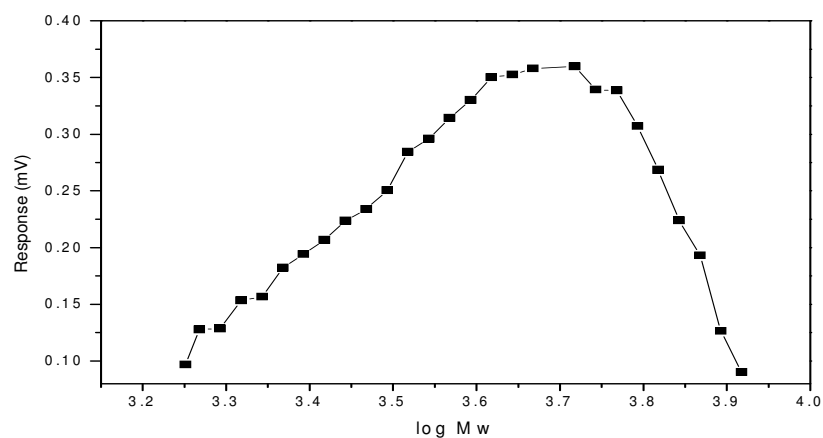


圖 4-2-3 N2 之分子量分佈圖

圖 4-2-4 是 A30 之分子量分佈圖，從而求得 C1 的 \overline{M}_w 為 2.4×10^4 、 \overline{M}_n 為 1.0×10^4 。

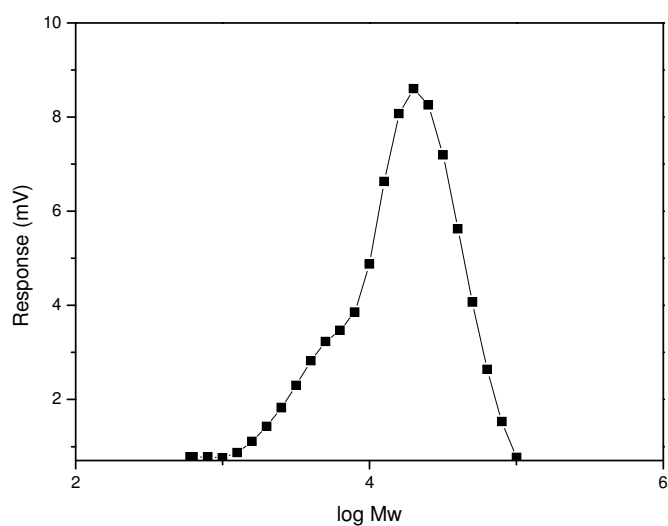


圖 4-2-4 C1 之分子量分佈圖

圖 4-2-5 是 C2 之分子量分佈圖，從而求得 C2 的 \overline{M}_w 為 2.6×10^4 、 \overline{M}_n 為 1.5×10^4 。

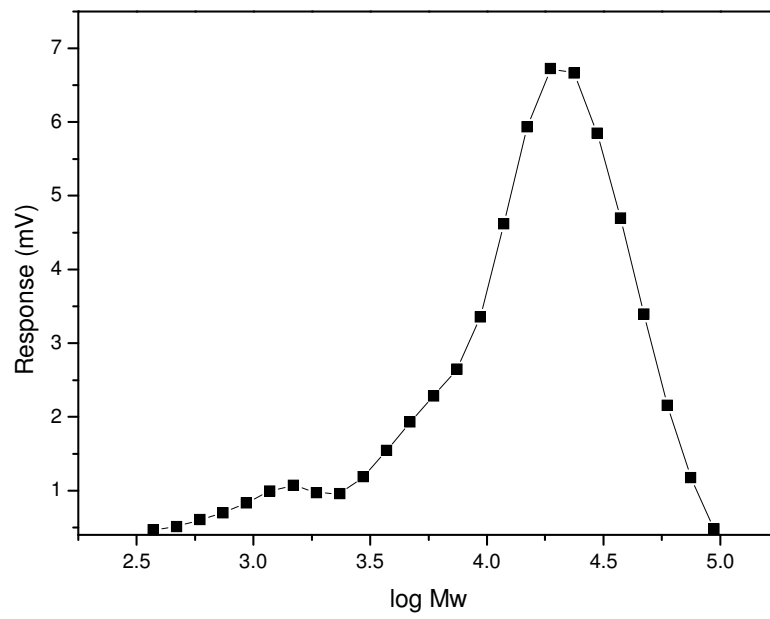


圖 4-2-5 C2 之分子量分佈圖

4-3 單一摻料或混合摻料對水泥漿迷你坍度的影響

圖 4-3-1, 4-3-2 分別為添加 C1(A30)與 N1(HPC1000)之水泥漿($W/C=0.3$)的迷你坍度。圖 4-3-1 顯示所需 C1 之飽合劑量約為 0.8 wt%(相對於水泥重量), 可使水泥漿的 0-min 迷你坍度達 160 mm; 而水泥漿在 60-min, 120-min 的 0-min 迷你坍度則更高, 顯示添加羧酸系強塑劑的水泥漿迷你坍度如一般預期的有放大現象。圖 4-3-2 顯示所需 N1 之飽合劑量約為 1.0 wt%(相對於水泥重量), 可使水泥漿的 0-min 迷你坍度達 170 mm, 此數值高於添加 A30 的水泥漿之 0-min 坍度; 而水泥漿在 60-min, 120-min 的 0-min 迷你坍度則變小, 顯示添加磺酸系強塑劑的水泥漿如一般預期的有坍損現象。

圖 4-3-3 為添加不同比例 N1 與 C1 之水泥漿($W/C=0.3$)的迷你坍度。在圖中 100% N1 和 100% C1 的數值分別表示水泥漿中添加 N1=1.0 wt%(相對於水泥重量)和 C1=0.8 wt%(相對於水泥重量), 25% N1-75% C1 表示水泥漿中添加 0.25x1.0 wt% N1 和 0.75x0.8 wt% C1。圖 4-3-3 的結果顯示添加 25% N1-75% C1 的水泥漿的迷你坍度接近於添加純 C1(=100% C1)的水泥漿, 即在 25% N1-75% C1 的比例下 N1 和 C1 的可以相容; 而添加 50% N1-50% C1 的水泥漿的迷你坍度則明顯低於添加純 C1 的水

泥漿，表示提高 N1 含量時，N1 便會和 C1 不容；特別是在 90% N1-10% C1 時 N1 和 C1 的相容性為最差。圖 4-3-4 為 N1-C1 混合摻料中 N1 比例對水泥漿迷你坍度的影響，結果也顯示添加 90% N1-10% C1 時水泥漿的迷你坍度為最低。

圖 4-3-5, 4-3-6 分別為為添加 C2(K6)與 N2(YC-301)之水泥漿($W/C=0.3$)的迷你坍度。圖 4-3-5 顯示所需 C2 之飽合劑量約為 0.6 wt%(相對於水泥重量)，可使水泥漿的 0-min 迷你坍度達 200 mm；而水泥漿在 60-min, 120-min 的 0-min 迷你坍度則更高，再度顯示添加羧酸系強塑劑的水泥漿迷你坍度如一般預期的有放大現象。圖 4-3-6 顯示所需 N2 之飽合劑量約為 0.8 wt%(相對於水泥重量)，可使水泥漿的 0-min 迷你坍度達 180 mm，此數值低於添加 K6 的水泥漿之 0-min 坍度；而水泥漿在 60-min, 120-min 的 0-min 迷你坍度則變小，顯示添加磺酸系強塑劑的水泥漿如一般預期的有坍損現象。

圖 4-3-7 為添加不同比例 N2 與 C2 之水泥漿的迷你坍度。在圖中 100% N2 和 100% C2 分別表示水泥漿中添加 $N2=0.8$ wt%(相對於水泥重量)和 $C2=0.6$ wt%(相對於水泥重量)，75% N2-25% C2，表示水泥漿中添加 0.75×0.8 wt% N2 和 0.25×0.6 wt% C2。圖 4-3-7 的結果顯示添加 25% N2-75% C2 的水泥漿的

迷你坍度接近於添加純 C2(=100% C2)的水泥漿，即在 25% N2-75% C2 下 N2 和 C2 的可以相容；而添加 50% N2-50% C2 或 75% N2-25% C2 的水泥漿的迷你坍度則明顯低於添加 100%C2 的水泥漿，表示提高 N2 含量時，N2 便會和 C2 不容；特別是在 75% C2-25% N2 時 N2 和 C2 的相容性為最差，圖 4-3-8 為 N2-C2 混合摻料中 N2 比例對水泥漿迷你坍度的影響，結果也顯示添加 75% N2-10% C2 時水泥漿的迷你坍度為最低。

從 N1-C1 和 N2-C2 兩組混合摻料添加於水泥漿後的流動性表現，顯示羧酸系強塑劑與磺酸系強塑劑的確有不相容性的問題。羧酸系強塑劑與磺酸系強塑劑的結構組成的差異有三，即分子結構(包含官能基)不同、所含金屬離子(Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ...)不同、酸鹼度(pH 值)不同。此三項因素均會影響強塑劑與水泥的相互作用，進而影響新拌混凝土的工作性和硬固混凝土強度和耐久性質。故推測羧酸系強塑劑與磺酸系強塑劑相容性不佳的可能原因有三：(1)酸鹼度的影響，(2)金屬離子種類的影響，和(3)金屬離子濃度的影響。

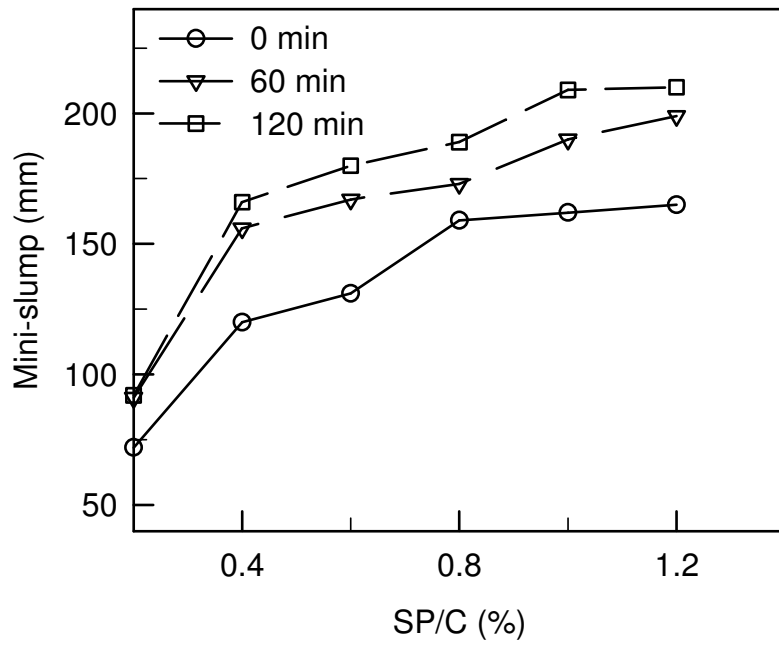


圖 4-3-1 添加 C1 之水泥漿的迷你坍度

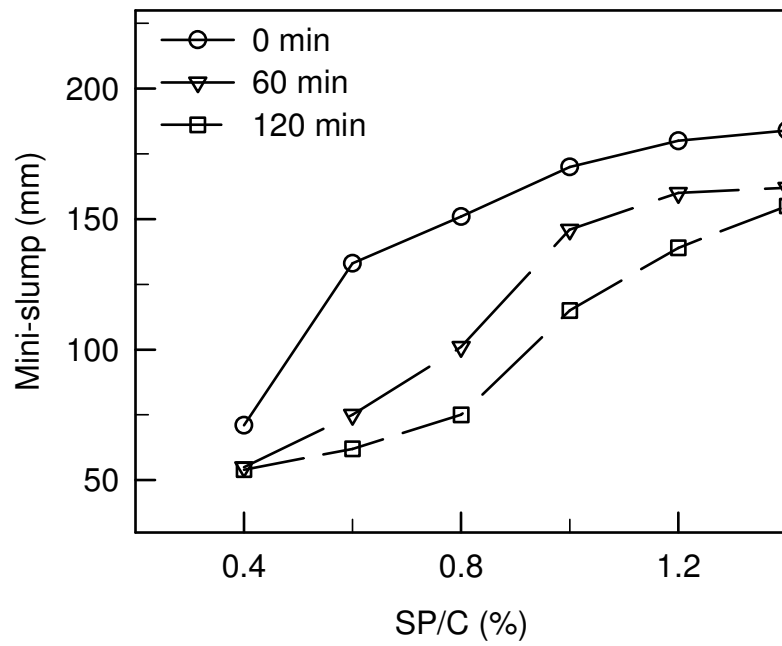


圖 4-3-2 添加 N1 之水泥漿的迷你坍度

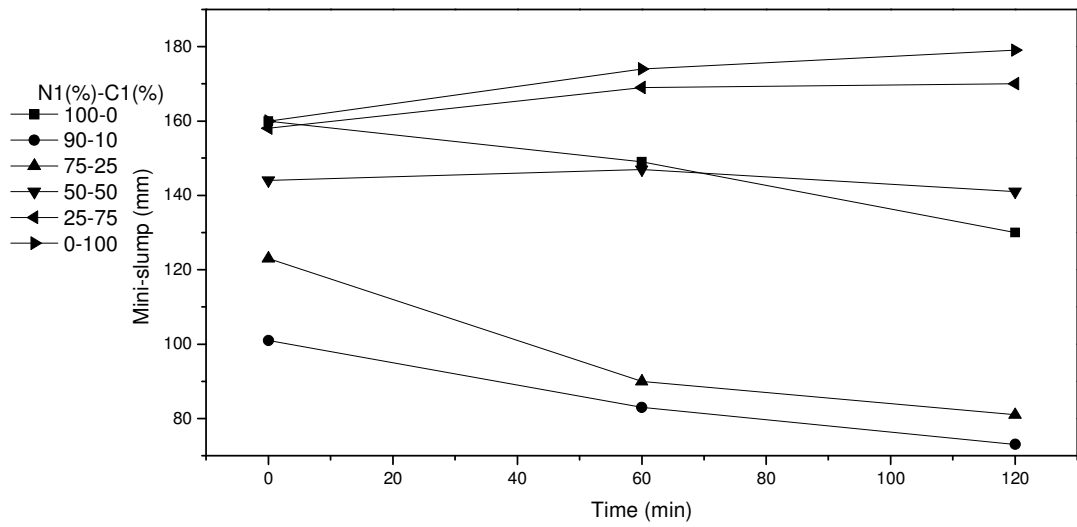


圖 4-3-3 添加 N1-C1 之水泥漿的迷你坍度

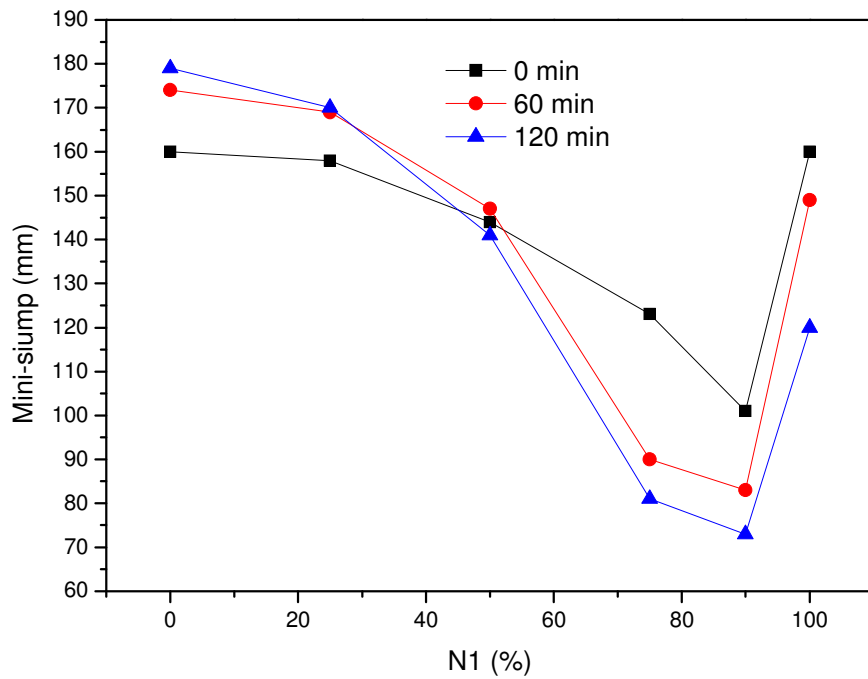


圖 4-3-4 N1-C1 混合摻料中 N1 比例對水泥漿的迷你坍度的影響

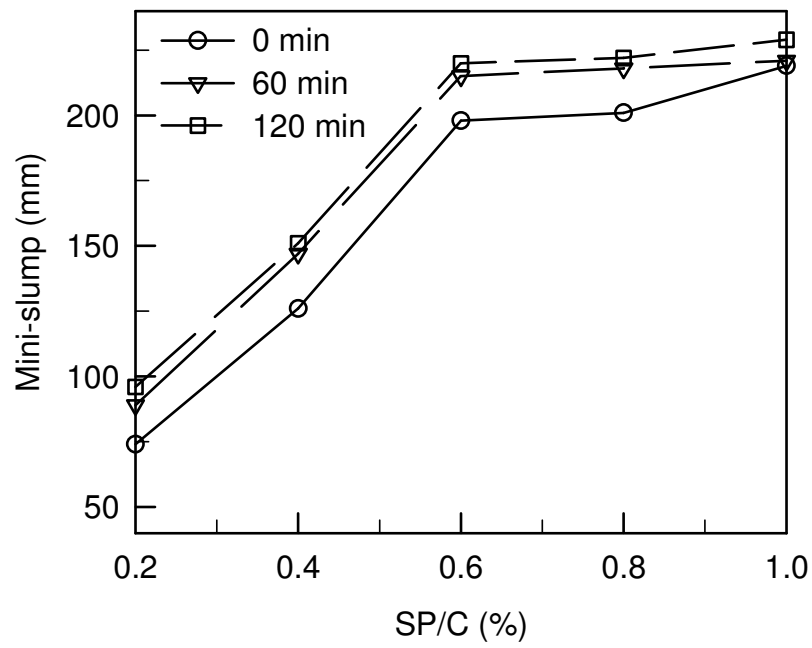


圖 4-3-5 添加 C2 之水泥漿的迷你坍度

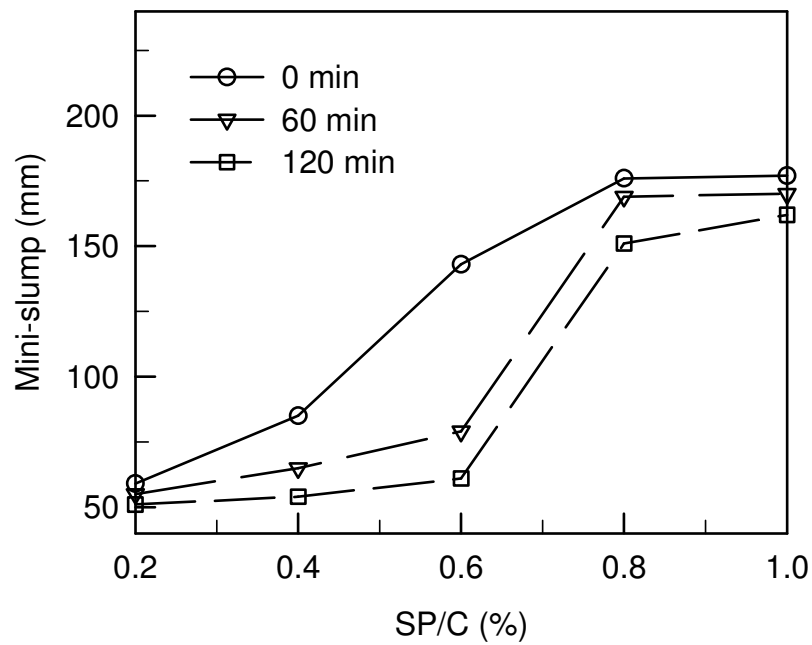


圖 4-3-6 添加 N2 之水泥漿的迷你坍度

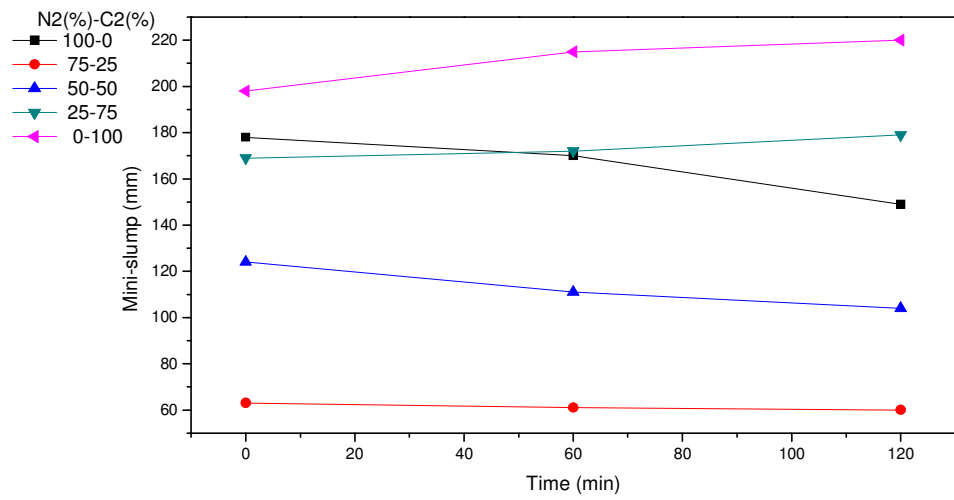


圖 4-3-7 添加 N2-C2 之水泥漿的迷你坍度

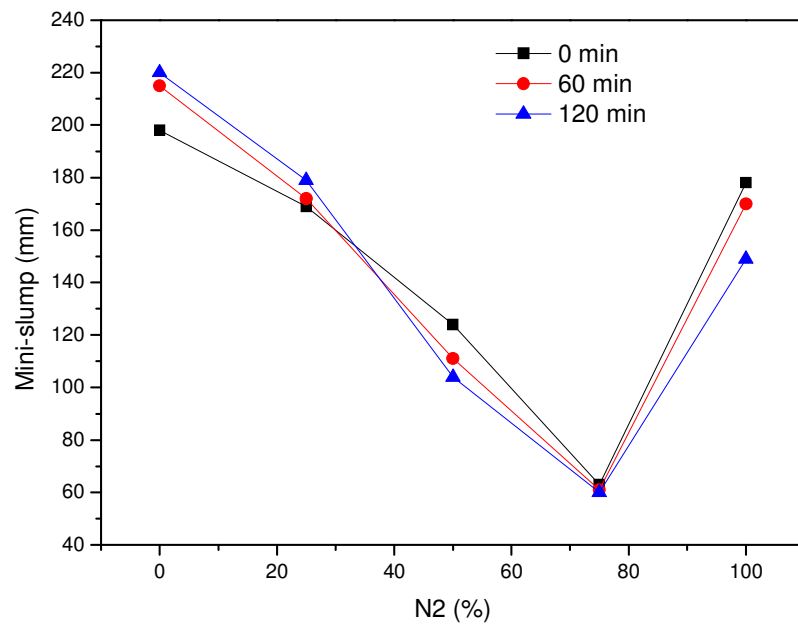


圖 4-3-8 N2-C2 混合摻料中 N2 比例對水泥漿的迷你坍度

4-4 pH 值對水泥漿迷你坍度的影響

溶液的 pH 值會影響化學摻料結構中官能基的解離度，進而影響靜電排斥、分散效果和水泥質材料的流動性。圖 4-4-1 為 pH 值對於添加 75% N1-25% C1 混合摻料時的水泥漿在 0 min 和 60 min 迷你坍度的影響。圖中的 pH 值係指混合摻料在加入水泥漿之前用 1 M HCl 或 1 M NaOH 溶液調整到設定的數值。圖 4-4-1 的結果顯示不論 pH 值為何，隨著時間的增加，由於水泥的水化程度增加，漿體的黏稠度漸增，且逐漸遮蔽吸附於水泥粒子表面的強塑劑，降低其分散效能，致使水泥漿的坍度隨之降低。在 0 min 的坍度值比較，以 pH=1.7 的漿體為最低，其它漿體 (pH=3.1, 7, 10.1) 的坍度差異不大。因 C1 結構的羧酸($-\text{COOH}$)和 N1 結構的磺酸($-\text{SO}_3\text{H}$)在水溶液中會分別解離成為羧酸根($-\text{COO}^-$)和磺酸根($-\text{SO}_3^-$)，羧酸在 pH 值 3.5 左右開始解離，磺酸則在 pH<2 就開始解離，羧酸和磺酸的解離率皆隨著 pH 值增加而增加。在混合摻料溶液 pH=1.7 時，C1 的羧酸尚未解離、而 HN1 的磺酸有部份解離，此時混合摻料所帶有的酸根或陰離子數目，遠低於其它者 pH 者 (pH=3.1, 7, 10.1)，酸根數目不夠，則對水泥粒子未產生足夠的靜電排斥致分散效果越差，故 pH=1.7 的漿體之坍度為最小。在混合摻料溶液 pH > 3 時，摻料

之磺酸或羧酸官能基皆有相當程度解離成陰離子，充分產生靜電排斥，故水泥漿之坍度相對較高且差異不大。

水泥漿體在 60-min 和 120-min 時，其中水溶液的 pH 值一般會大於 12，此時摻料的羧酸或磺酸均應是完全解離狀態率，會產生最大的靜電排斥和良好的分散效果。儘管隨著時間的增加，水泥的水化程度增加會逐漸遮蔽吸附於水泥粒子表面的強塑劑，降低的分散效能，但影響程度應是有限。圖 4-3-2 結果顯示添加 100% N1 的水泥漿在 60 min 之坍度 會低於在 0 min 之坍度；圖 4-3-1 結果顯示添加 100% C1 的水泥漿在 60 min 之坍度卻高於在 0 min 之坍度。相對的，添加 25% C1-75% N1 的水泥漿在 60 min 之坍度卻遠低於在 0 min 之坍度。由於添加 25% C1-75% N1 的水泥漿不論 pH 值為何，在 0-120 min 之坍度均明顯低於添加 100% C1 或 100% N1 的水泥漿在 0-120 min 之坍度。顯示 pH 值並非造成羧酸系和磺酸系摻料不相容的主要因素。

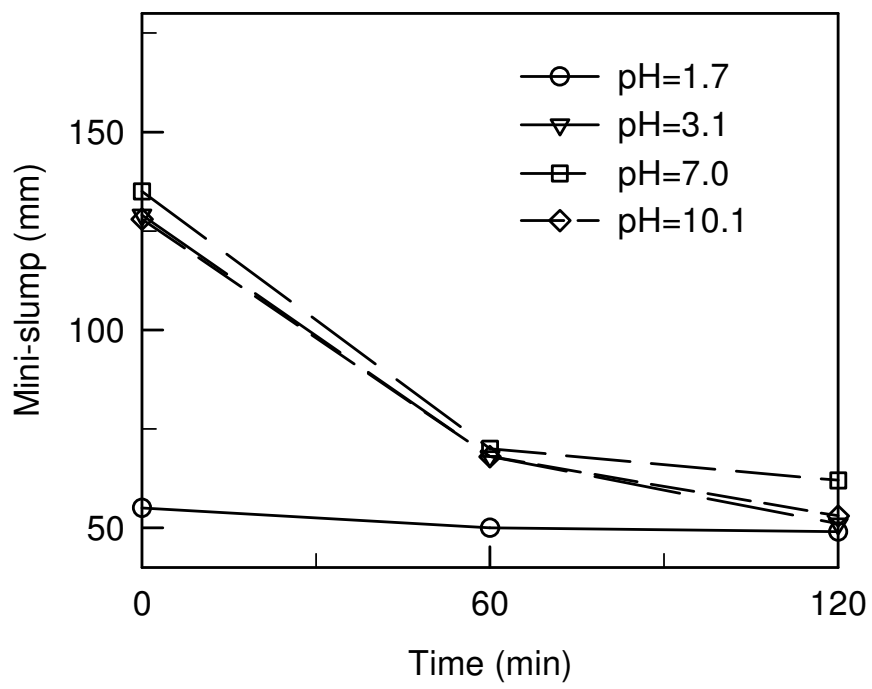


圖 4-4-1 pH 值對添加 75% N1-25% C1 之水泥漿迷你坍度的影響

4-5 金屬離子種類對水泥漿迷你坍度的影響

市面上的商用摻料可能為鈉鹽或鈣鹽，鈉鹽的摻料在水溶液的溶解度較高、價格亦較高；反之鈣鹽的摻料在水溶液的溶解度較低、價格亦較低。羧酸系強塑劑由於羧酸鈣的溶解度較差，多以鈉鹽為成品；而磺酸系強塑劑由於磺酸鈣仍有好溶解度，多以鈣鹽為成品。我們懷疑羧酸系和磺酸系摻料混合時，是否會因磺酸系中的鈣離子與羧酸系摻料結合而影響效能。

圖 4-5-1 為 75% N1-25% C1 混合摻料的兩價離子被鈉離子部份取代後，添加於水泥漿後的迷你坍度。可以發現鈉離子取代越多的水泥漿之坍度越大，相較於圖 4-4-1 顯示金屬離子對於水泥漿流動性的影響似乎大於 pH 值。值得注意的是添加 100% N1 時的水泥漿之 0-min, 60-min, 120-min 坍度值彼此都很接近(約為 180 mm)！此意味著並無明顯的坍損，若再經混凝土的工作性測試，結果也無坍損的話，那麼關於工程應用上添加磺酸系摻料之混凝土的坍損問題就獲得解決，如此便不須再討論羧酸系和磺酸系摻料相容性問題。

雖然 25% C1-75% N1 混合摻料利用鈉離子取代兩價離子後，再添加於水泥漿所得的 60-120 min 之坍度有略為提升，但仍然明顯低於添加 100% C1 或 100% N1 的水泥漿在 60-120 min 之坍度。顯示摻料中所含的金屬離子種類亦非造成羧酸系和磺酸系摻料

不相容的主要因素。

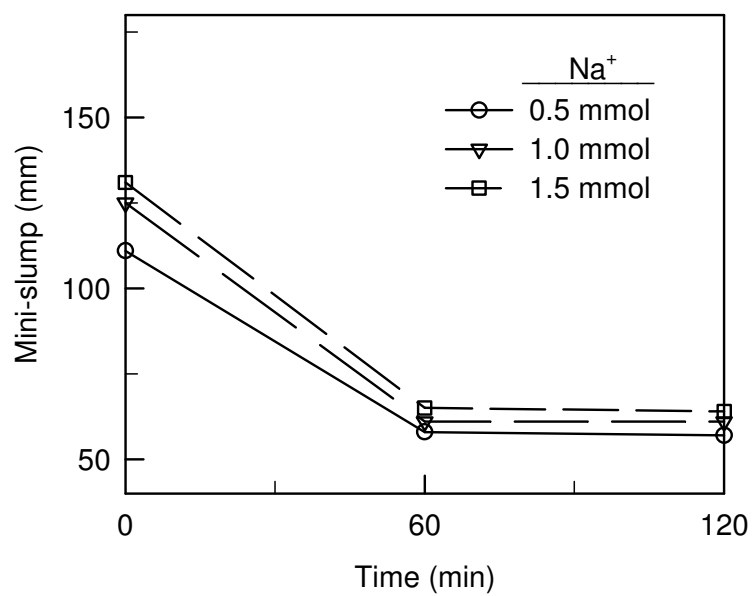


圖 4-5-1 添加經鈉離子取代之 75% N1-25% C1 的水泥漿坍度

4-6 混合強塑劑的鹽析現象

強塑劑主要成分是高分子，N1 和 N2 磺酸系強塑劑(SNF)分子量分別為 8.5×10^3 和 4.2×10^3 ；A30 和 K6 羧酸系強塑劑(PCA)分子量分別為 2.4×10^4 和 2.6×10^4 。而通常高分子像是蛋白質水溶液中如果含有鹽類則會發生鹽析現象而沉澱。不是只有蛋白質有此現象，其他聚合物如 PEG 也會受到鹽類的影響而有沉澱現象^{[30]、[31]、[33]}。

混合摻料之所以較容易產生鹽析效應，係因磺酸系摻料和羧酸系摻料的分子結構中主鏈或側鏈均為疏水性，但含有磺酸根和羧酸根則均為親水性。另外，兩種摻料結構的疏水性和親水性強度並不同。在含有磺酸系摻料的溶液中若加入羧酸系摻料後，羧酸系摻料會吸引較多的水分子，使得磺酸系摻料週邊的水分子，此時再加入無機鹽離子後，這些無機鹽離子產生水合，於是磺酸系摻料表面暴露出來的疏水性區域增加，彼此靠著疏水性作用力結合，致而從溶液中沉澱析出。

將 9 mL 5 M NaCl 溶液逐滴加入 75% N1-25% C1 和 75% N2-25% C2 混合摻料溶液中，利用濁度計量測溶液濁度的變化。圖 4-6-1 和圖 4-6-2 為量測的結果，顯示混合摻料溶液的濁度值隨著 NaCl 溶液的加入，先是些微的上升，到一轉折點(大約

8mL)後便開始急遽的上升。當加完 9 mL 的濁度值為最高。

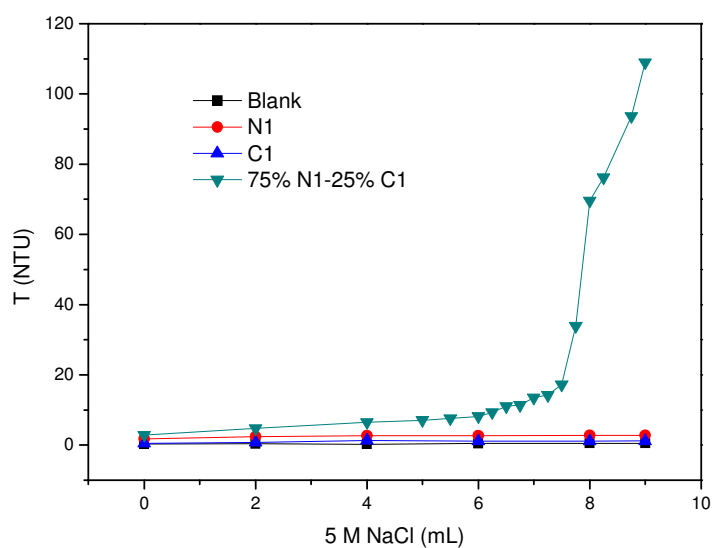


圖 4-6-1 添加 NaCl 對於(1)水、(2)N1 溶液、(3)C1 溶液和
(4)75%N1- 25%C1 溶液之濁度的影響

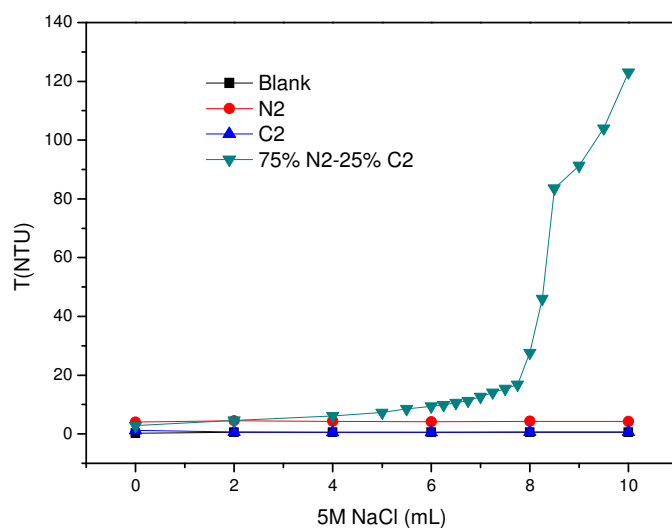


圖 4-6-2 添加 NaCl 對於(1)水、(2)N2 溶液、(3)C2 溶液和
(4)75%N2- 25%C2 溶液之濁度的影響

由圖 4-6-1 和 4-6-2 發現當強塑劑是單一水溶液加入 5M NaCl 都沒有濁度上明顯改變，表示沒有鹽析現象的產生。但是混合強塑劑顯示加入 8mL NaCl 溶液後有很明顯變成混濁現象，這就表示混合強塑劑受到鹽析而有沉澱物。

圖 4-6-3 是混合強塑劑 75% N1-25% C1 加入 20mL 的 5M NaCl 鹽析的沉澱物：左圖是未加 NaCl 混合強塑劑倒掉溶液後的杯底外觀；右圖是加入 NaCl 溶液到混合強塑劑溶液後，倒掉上層澄清溶液後的杯底有沉澱物產物。

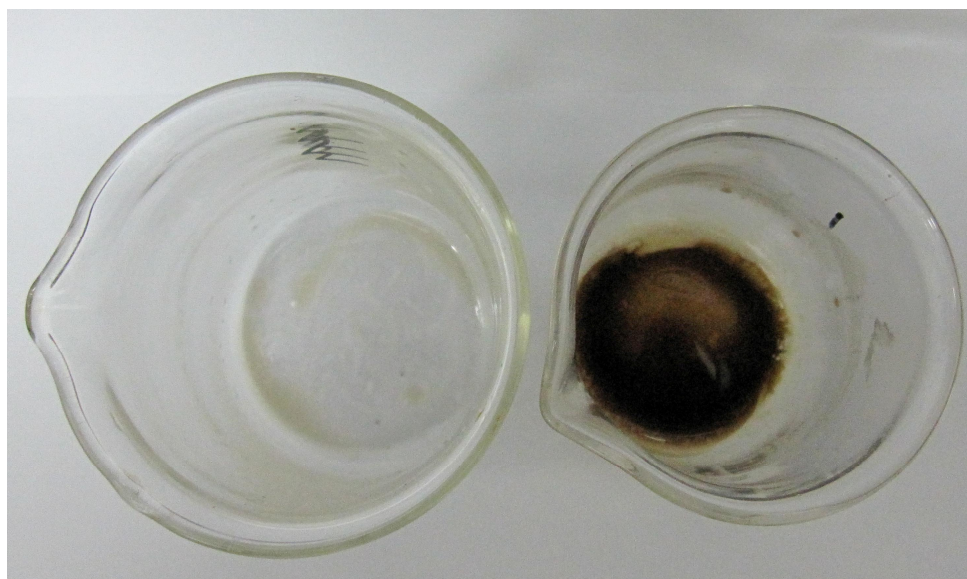


圖 4-6-3 75%N1-25%C1 溶液和 NaCl 溶液混合前後的外觀

圖 4-6-4 是混合強塑劑 75% N2-25% C2 加入 20mL 的 5M NaCl 鹽析的沉澱物：左圖是未加 NaCl 混合強塑劑倒掉溶液後

的杯底外觀；右圖是加入 NaCl 溶液到混合強塑劑溶液後，倒掉上層澄清溶液後的杯底有沉澱物產物。

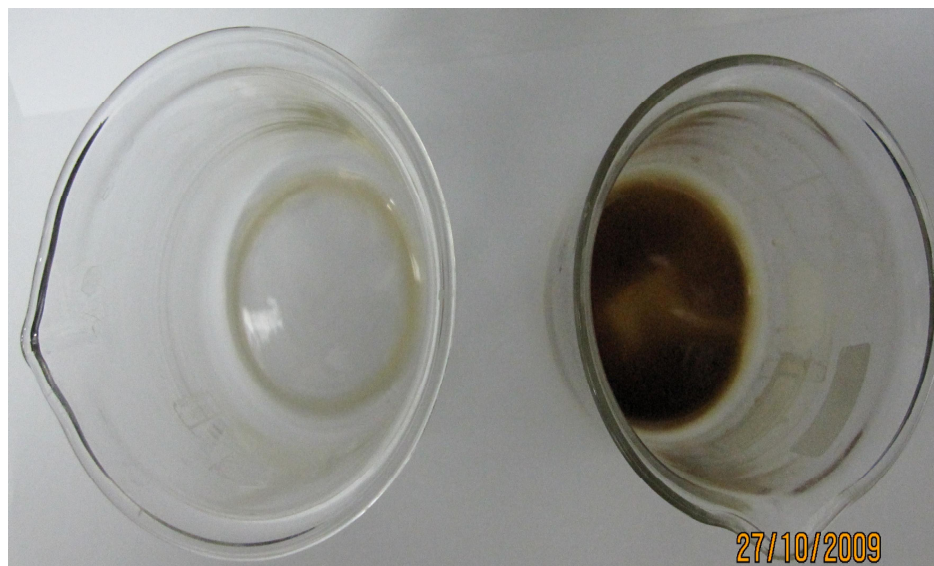


圖 4-6-4 75%N2-25%C2 溶液和 NaCl 溶液混合前後的外觀

在單一強塑劑溶液方面加入更多 5M NaCl 來證實是不是也有鹽析現象，至少在加入到 50mL 的 5M NaCl 時都還不會有明顯變成混濁的現象如圖 4-6-5 和圖 4-6-6。

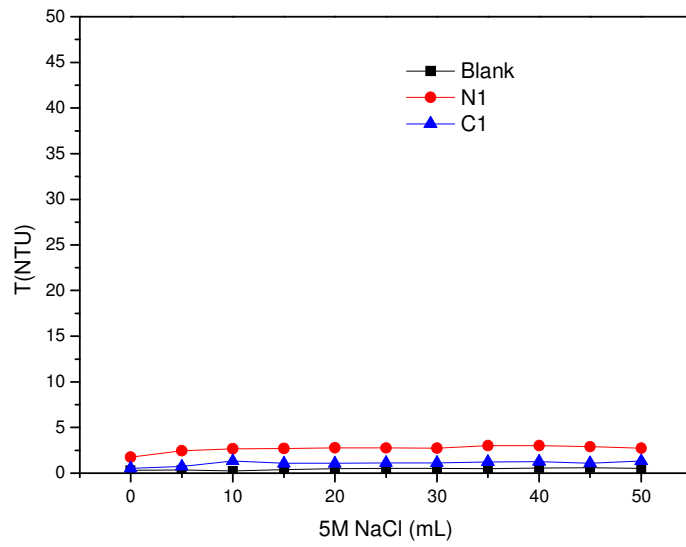


圖 4-6-5 單一強塑劑 N1 和 C1 加入到 50mL NaCl 的濁度

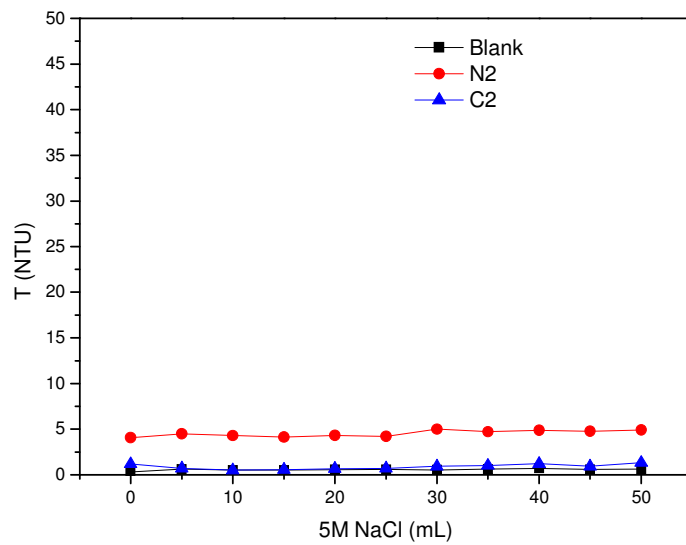


圖 4-6-6 單一強塑劑 N2 和 C2 加入到 50mL NaCl 的濁度

實驗測試另一種鹽類 5M CaCl_2 和 NaCl 一樣的條件下得到單一強塑劑和混合強塑劑水溶液濁度值得圖 4-6-7 和圖 4-6-8。

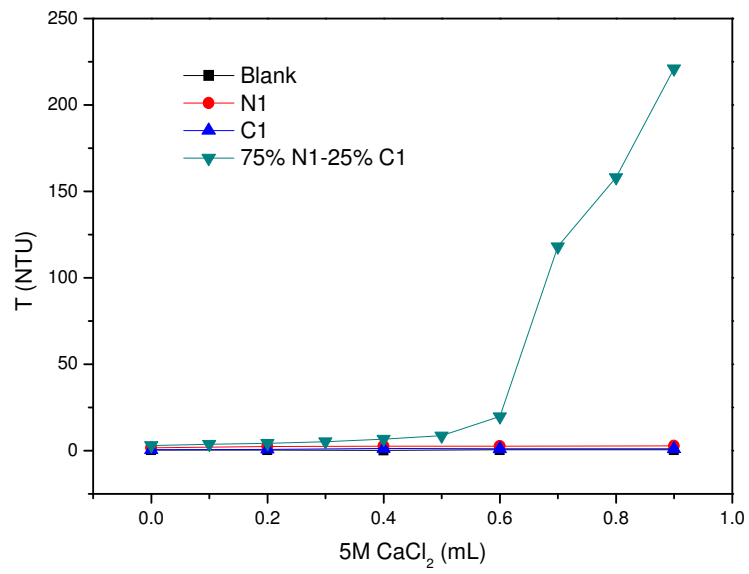


圖 4-6-7 CaCl_2 劑量對於摻料溶液(N1 and C1)濁度的影響

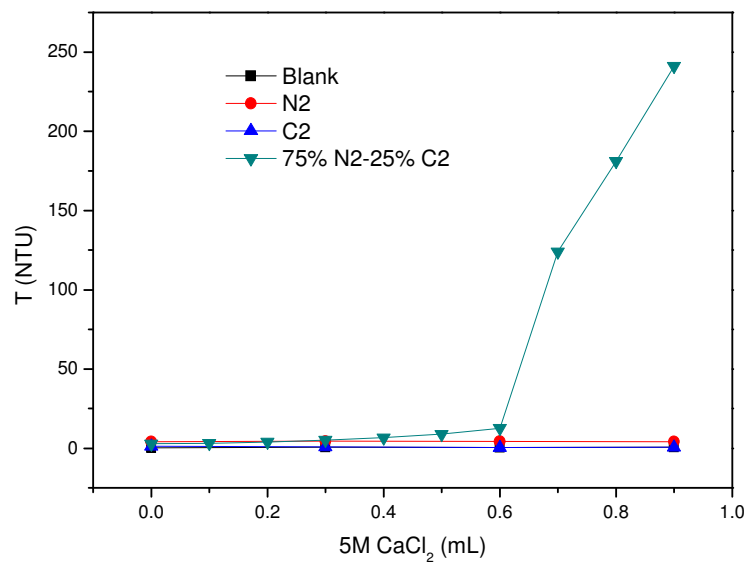


圖 4-6-8 CaCl_2 劑量對於摻料溶液(N2 and C2)濁度的影響

由圖 4-6-7 和圖 4-6-8 可以看出只要 5M CaCl_2 超過 0.7mL 就會有很明顯的濁度增加，而且比起 NaCl 只要少量就產生很明顯的鹽析現象。圖 4-6-9 和圖 4-6-10 分別是混合強塑劑 75% N1-25% C1 和 75% N2-25% C2 加入 5M CaCl_2 鹽析的沉澱物：左圖是未加鹽類混合強塑劑倒掉溶液後的杯底；右圖是加入 5M CaCl_2 混合強塑劑倒掉溶液後的杯底。

由圖 4-6-1～圖 4-6-8 可以得知加入鹽水於混合強塑劑會有明顯變混濁進而發生沉澱，但是在單一強塑劑卻沒有此現象，這點就和水泥漿的流度有一致性，在之前水泥漿使用單一強塑劑效能都有發揮，不過一旦有混合強塑劑時卻流度下降，推測水泥漿中的離子強度會引發混合強塑劑的鹽析現象。

4-6-1 四種強塑劑交叉混合的鹽析現象

使用四組強塑劑兩兩取最佳劑量的 50% 互相混合，再加入 1mL 的 5M CaCl_2 得到圖 4-6-9、圖 4-6-10、圖 4-6-11 和圖 4-6-12。

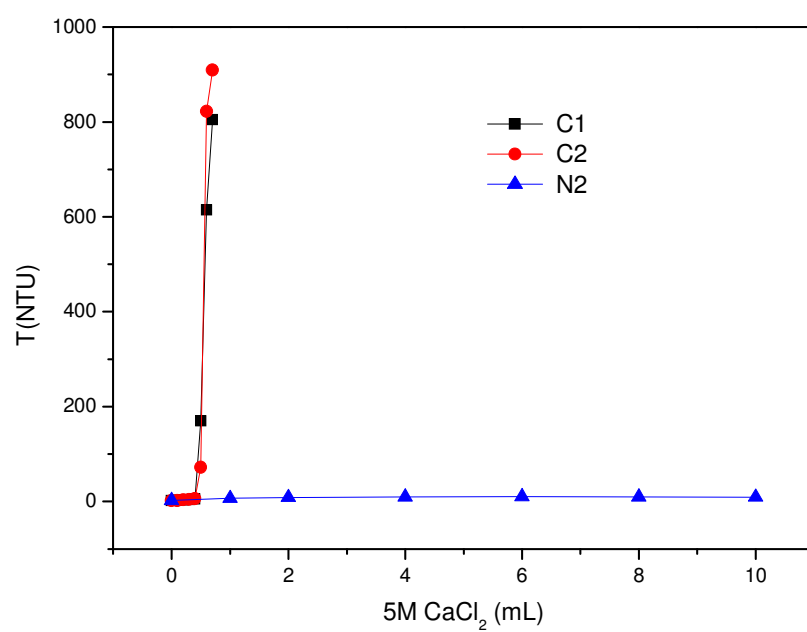


圖 4-6-9 N1 和其他三組強塑劑增加溶液鹽類濃度之濁度圖

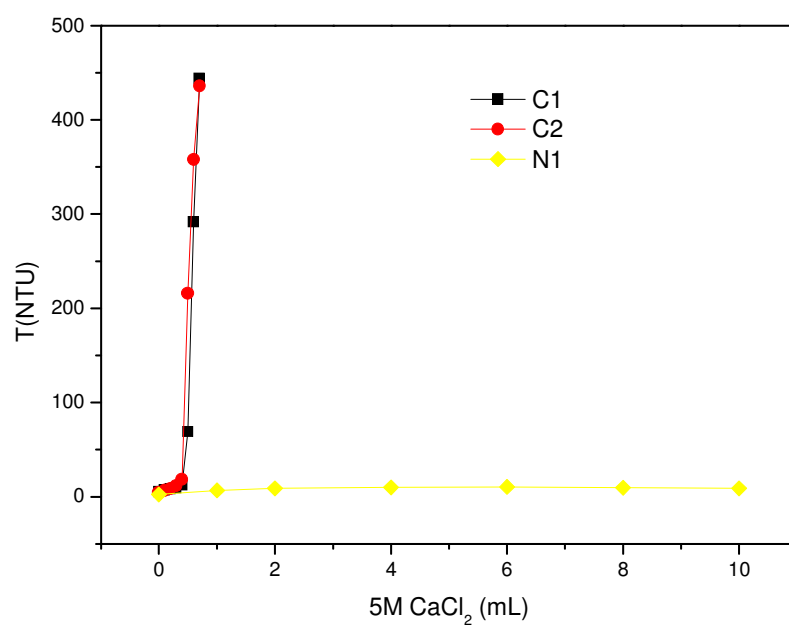


圖 4-6-10 N2 和其他三組強塑劑增加溶液鹽類濃度之濁度圖

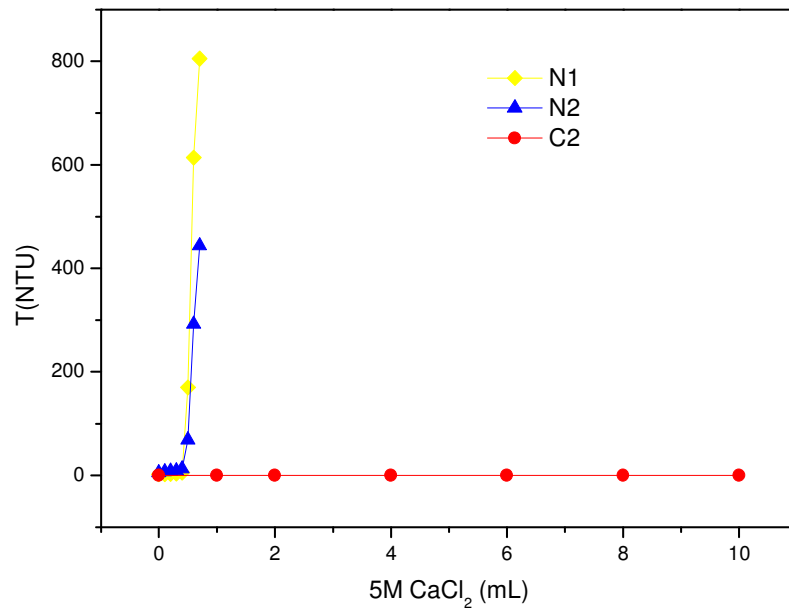


圖 4-6-11 C1 和其他三組強塑劑增加溶液鹽類濃度之濁度圖

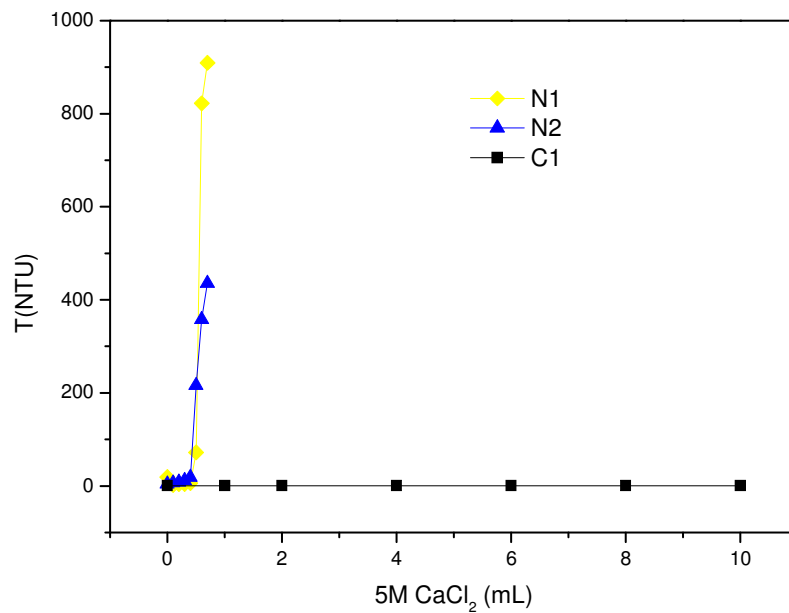


圖 4-6-12 C2 和其他三組強塑劑增加溶液鹽類濃度之濁度圖

整合圖 4-6-9～圖 4-6-12 可得知只有在不同種類強塑劑

混合時才會有鹽析現象發生，就像 N1 這類磺酸系的強塑劑只和 C1、C2 這兩種羧酸系強塑劑才會有鹽析發生，但是對同類的 N2 磺酸系的強塑劑就不會有鹽析現象。

在 C1、C2 和 N2 混合同類強塑劑都不會有鹽析現象，反之混合不同類都有鹽析現象。

4-6-2 水泥漿 Pore solution 對混合強塑劑鹽析影響

由於混合強塑劑 75% N1-25% C1 和 75% N2-25% C2 水溶液會受到鹽類濃度增加而有鹽析現象，但是單一強塑劑水溶液時卻不會有此鹽析現象，推測應該是鹽析而沉澱的強塑劑失去了原有的效能。

使用水泥漿的 Pore solution 來驗證是否在類似水泥和混合強塑劑拌合水攪拌時是否也有類似的鹽析現象。Pore solution 成分如表 4-6-1。Pore solution 取得使用水灰比 0.3 的已拌合好且沒有添加任何化學藥劑水泥漿先經過抽氣過濾得到，再經過離心機在 6000rpm 經過 30 分鐘後取得更澄清的溶液，此澄清的 Pore solution 當作混合強塑劑 75% N1-25% C1 的拌合水來

和原本純 DI water 拌合水做比較得表 4-6-2。

表 4-6-1 不同時間混凝土 pore solution 鹽類濃度表^[34]

Curing time (days)	Ionic concentration (mmole*L ⁻¹)					Sum of concentrations of detected ions (mg equivalents L ⁻¹)	
	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	OH ⁻	SO ₄ ²⁻	Cations	Anions
7	263	613	1	788	23	876	834
28	271	629	1	834	31	900	896
56	332	695	3	839	44	1033	927
84	323	639	2	743	27	966	797

表 4-6-2 Pore solution 的濁度值

	DI water	Pore solution
NTU	2.51	123

圖 4-6-13 是混合強塑劑 75% N1-25% C1 使用 Pore solution 所得的鹽析現象：左圖是未加 Pore solution 混合強塑劑倒掉溶液後的杯底外觀；右圖是加入 Pore solution 溶液到混合強塑劑溶液後，倒掉上層澄清溶液後的杯底有沉澱物產物。

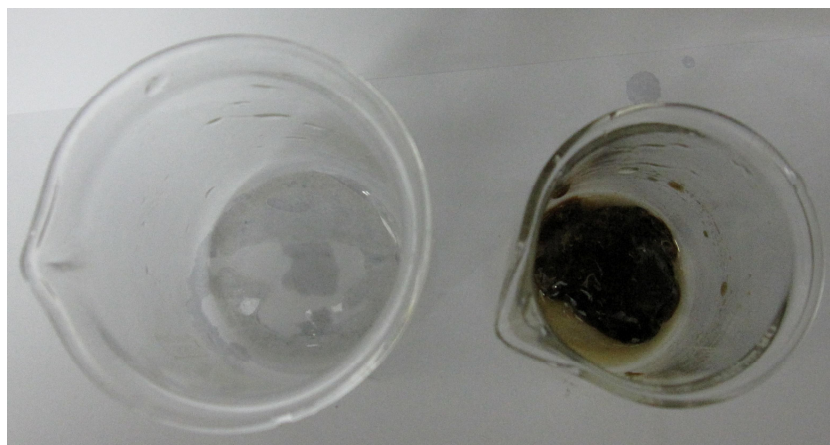


圖 4-6-13 75%N1-25%C1 溶液和 Pore solution 溶液混合前後的外觀

得到圖 4-6-13 之沉澱產物後再將其溶解在 DI water 並將此溶液稀釋成和之前 HPC1000 的 UV(230nm) 檢量線一樣的濃度測量 UV 得到圖 4-6-14。

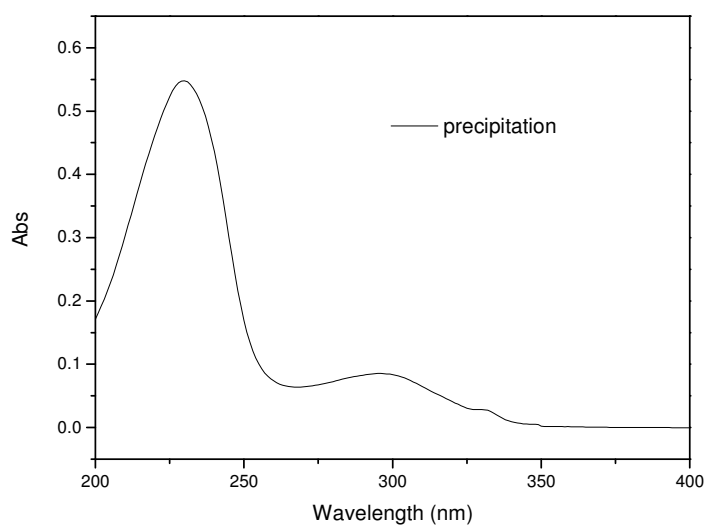


圖 4-6-14 沉澱物 的 UV 圖

N1 檢量線為 $y = 0.8347x + 0.0037$ 。由圖 4-6-14 找出沉澱物在 230 nm 吸收值為 0.548 代入後得知沉澱物 N1 大約有 0.65 g。在混合強塑劑 75% N1-25% C1 所使用的 N1 劑量為 1.125 g 和 C1 劑量為 0.225 g，目前因為 C1 的 UV 吸收度很小所以無法利用 UV 吸收來得到 C1 標準檢量線，先假設混合強塑劑 75%N1—25% C1 只扣除 N1 的劑量重做水灰比為 0.3 水泥漿使用 N1 劑量為 0.475 g 和 C1 劑量為 0.225 g 得到 0 min 和 60 min 的流度值，見表 4-6-3 和表 4-6-4。

表 4-6-3 0 min 混合強塑劑流度值

(不同 N1 劑量混合相同 C1 劑量)

0 min	N1(0.475 g) C1(0.225 g)	N1(1.125 g) C1(0.225 g)
Mini-slump (mm)	99	106

表 4-6-4 60 min 混合強塑劑流度值

(不同 N1 劑量混合相同 C1 劑量)

60 min	N1(0.475 g) C1(0.225 g)	N1(1.125 g) C1(0.225 g)
Mini-slump (mm)	71	101

由表 4-6-3 可看出使用不同劑量的 N1 混合強塑劑在 0 min 時並沒有很明顯的流度差異，一般來說在飽合劑量之前強塑劑劑量加得越多流度值越高，參照圖 4-3-1 在 N1 飽和劑量 1.0 wt%(1.5 g)之前，劑量增加 0.2 wt%(0.3 g)最少都會有 15 mm 以上流度增加量。而在差異 0.548 g 的 N1 之混合強塑劑，流度值差異不到 10 mm。

這點可以證明鹽析所造成的 N1 沉澱，並沒有辦法提供原有強塑劑該有的能力使得就算 N1 劑量相差快要 0.4 wt%卻沒有明

顯流度上的差異。而在 60 min 差異值比 0 min 大得許多，猜測可能 C1 的劑量也有些許受到鹽析沉澱而有不同，因為原本羧酸型強塑劑(A30)就是針對坍流度的損失所研發而成，所以 60 min 的差異因該和 A30 有很大的關係。

4-6-3 EA 檢測鹽析沉澱量

Pore solution 混合不同劑量的 N1 和 C1，三種不同混合溶液 75% N1-25%C1、50% N1-50% C1 和 25% N1-75% C1 取沉澱物用 EA 分析，由表 4-1-4 和表 4-1-5 已知 N1 和 C1 的碳氫比例，對三組沉澱物做換算得到三組沉澱物 N1 和 C1 個別沉澱的克數。表 4-6-5、表 4-6-6 和表 4-6-7 分別為 75% N1-25%C1、50% N1-50% C1 和 25% N1-75% C1 用 EA 所得的碳氫百分比。

表 4-6-5 75% N1-25% C1 沉澱物中碳、氫成份比例

75%N1-25%C1		C%	H%
	樣品 1	45.21	3.91
	樣品 2	45.78	3.72
	樣品 3	45.54	4.25
	平均值	45.51±0.30	3.96±0.29

表 4-6-6 50% N1-50% C1 沉澱物中碳、氫成份比例

50%N1-50%C1		C%	H%
	樣品 1	46.41	4.89
	樣品 2	46.79	4.71
	樣品 3	45.79	4.23
	平均值	46.33±0.54	4.61±0.38

表 4-6-7 25% N1-75% C1 沉澱物中碳、氫成份比例

25%N1-75%C1		C%	H%
	樣品 1	48.46	6.18
	樣品 2	47.97	6.89
	樣品 3	46.82	5.71
	平均值	47.75±0.93	6.26±0.63

N1 由表 4-1-4 碳氫比為 C:H=12.36:1，C1 由表 4-1-5 碳氫比為 C:H=5.52:1 而由表 4-6-5、表 4-6-6 和表 4-6-7 得到 75% N1-25% C1、50% N1-50% C1 和 25% N1-75% C1 碳氫比分別為 11.49:1、10.05:1 和 7.63:1，而個別沉澱總重量分別為 0.52g、0.36g 和 0.19g，算出 75% N1-25% C1 沉澱物中 N1=0.51g 和 C1=0.01g、50% N1-50% C1 沉澱物中 N1=0.3g 和 C1=0.06g、25% N1-75% C1 沉澱物中 N1=0.1g 和 C1=0.09g，

把沉澱物 N1 由 EA 和 UV 所得的量作比較得表 4-6-8。

表 4-6-8 EA 和 UV 檢測沉澱物 N1 的比較

	UV	EA
25:75	0.07 g	0.10 g
50:50	0.24 g	0.30 g
75:25	0.65 g	0.51 g

得知 75% N1-25% C1 沉澱物中 N1 有 0.51g 和 C1 有 0.01g。在混合強塑劑 75% N1-25% C1 所使用的 N1 劑量為 1.125 g 和 C1 劑量為 0.225 g，扣除 N1 的劑量和 C1 的劑量重做水灰比為 0.3 水泥漿使用 N1 劑量為 0.615 g 和 C1 劑量為 0.215 g 得到 0 min 和 60 min 的流度值，見表 4-6-9 和表 4-6-10。

表 4-6-9 扣除沉澱物 0 min 混合強塑劑流度值的比較

0 min	N1(0.615 g) C1(0.215 g)	N1(1.125 g) C1(0.225 g)
Mini-slump (mm)	105	106

表 4-6-10 扣除沉澱物 60 min 混合強塑劑流度值的比較

60 min	N1(0.615 g) C1(0.215 g)	N1(1.125 g) C1(0.225 g)
Mini-slump (mm)	90	101

由 EA 和 UV 所得的 N1 沉澱量有些微的不同而可能原因來自 EA 測量時能否將高分子的強塑劑完整燃燒與否和鹽析沉澱物中是否夾雜著其他鹽類還有待確定。

由表 4-6-9 可看出使用不同劑量的 N1 混合強塑劑在 0 min 時比起 UV 檢測而扣除的 N1 有著更小的流度差異，可以說明 EA 扣除的劑量可能比較精確。在 60 min 差異值又更加相近，由此說明混合強塑劑 75% N1-25% C1 之水泥漿迷你坍度之所以比起 100% N1 和 100% C1 差異很大主要來自於鹽析而導致強塑劑沉澱，強塑劑要能發揮分散水泥漿的能力一定要是溶解狀態才能平均分布在水泥顆粒當中，一旦強塑劑析出沉澱則此強塑劑就失去分散的能力，由 EA 和 UV 所得的沉澱物劑量將 N1 和 C1 扣除原始使用劑量和原始 75% N1-25% C1 之水泥漿的迷你坍度作比較可以發現兩者迷你坍度很相近，就可以說明混合強塑劑效能之所以消失主要來自於強塑劑的鹽析沉澱。

4-7 使用不同溶劑改善混合強塑劑的鹽析現象

水泥是由許多種礦物高溫燒結而成的，一旦遇到水就會很快速生成許多種離子的黏稠水泥漿，有些學者把這些水泥漿過濾取得 Pore solution 後，對此溶液作離子分析得知含有許多的金屬和非金屬離子，在水化前期溶液中以鉀離子為多數^[34]。

所以在水泥漿中混合強塑劑受到鹽析現象是無可避免的，因為不可能停止水泥水化來減少離子強度的影響，這樣水泥原有的功能將都消失，在這樣的情形下只能先從改變水溶液的性質下手。

鹽析現象主要是因為高分子疏水端露出而聚集在一起，水分子包覆不了而沉澱下來。只要改變溶劑的極性特質使得溶液不會讓高分子聚集或者可以完整包覆有些微聚集的高分子，確保高分子可以溶解在溶液當中。

實驗測試三組溶劑甲醇、丙酮、異丁酮分別逐漸加入原本混濁的混合強塑劑當中，測定方式是在定體積 75% N1-25% C1。

50mL 混合溶液先加入 0.7mL 5M CaCl_2 在此混濁溶液下逐漸加入這三組溶劑得到濁度值圖 4-7-1。

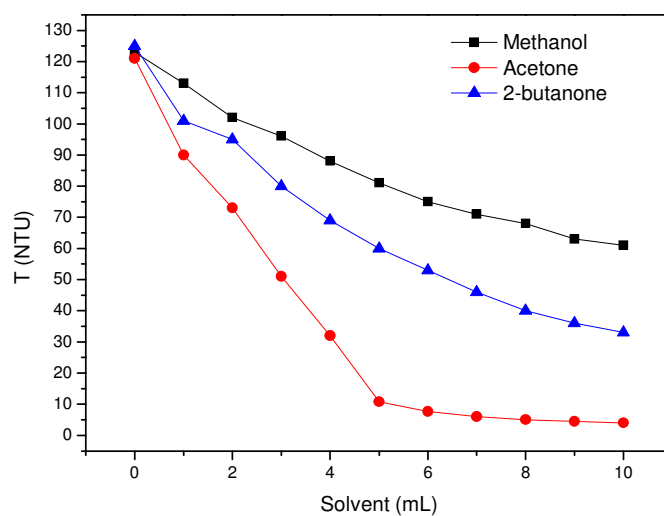


圖 4-7-1 三組不同溶劑對濁度值的影響(N1 mix C1 加上 $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$)

另外一組混合強塑劑 75% N2-25% C2 在相同條件下也有相同的趨勢如圖 4-7-2。

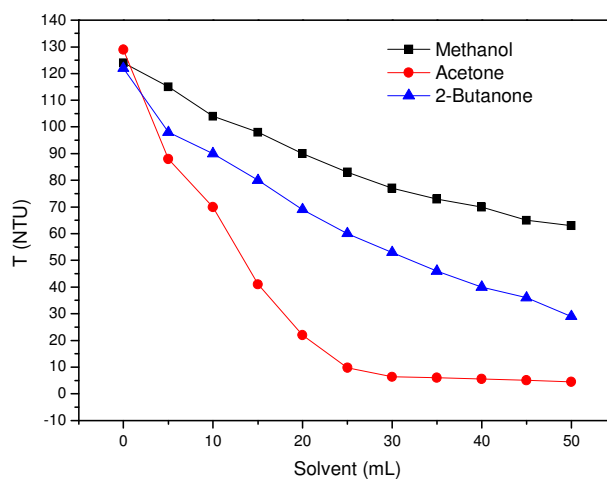


圖 4-7-2 三組不同溶劑對濁度值的影響(N2 mix C2 加上 $\text{NaCl}_{(\text{aq})}$)

由圖 4-7-1 和圖 4-7-2 得知丙酮對於混合強塑劑鹽析現象所產生的高濁度值有明顯使濁度下降的趨勢，比起甲醇和異丁酮更能使得混合強塑劑中的鹽析沉澱現象變得比較少。雖然甲醇和異丁酮逐漸加入也有減少濁度的現象，兩溶劑反而比較像逐漸增加溶劑所得到的稀釋現象，濁度下降幅度隨著等體積的溶劑加入而有相對很接近的濁度差異值。

4-7-1 不同溶劑取代部分混合強塑劑的拌合水

由圖 4-7-1 和圖 4-7-2 得知丙酮對於混合強塑劑在已經發生鹽析狀況下，可以改變鹽析狀態使得鹽析沉澱情形逐漸消失，這點由濁度值從 125 NTU 降到 5 NTU 可以證明鹽析沉澱有明顯的改善因為丙酮效果最好，因此我們實驗設計由丙酮取代部分拌合水，不過水灰比還是保持 0.3，混合強塑劑流度最差的劑量 75% N2-25% C2 將其中拌合水用了部份丙酮取代原本去離子水的量，使用丙酮取代了 5mL、10mL、15mL 和 20mL 得到 0 min 流度值如圖 4-7-3。

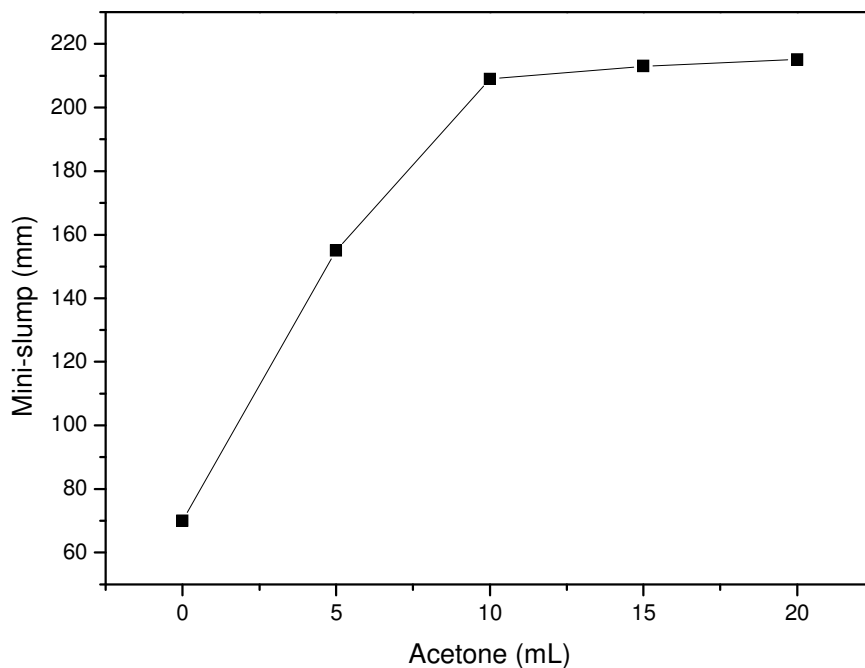


圖 4-7-3 部分丙酮取代拌合水的水泥漿 0 min 的迷你坍度

由圖 4-7-3 證實丙酮的劑量越高流度值越好，在丙酮取代為 10mL 之後增加流度幅度變小，推測應該達到飽和值也就是最佳取代值，沒有加丙酮和拌合水用 10mL 丙酮取代，兩者流度值差異 137 mm，可以證實丙酮取代部分拌合水能夠改善混合強塑劑流度明顯下降的問題，而原因就是來自於丙酮能夠減少原本混合強塑劑被鹽析沉澱的強塑劑，這些被鹽析沉澱的強塑劑在水泥漿體中失去強塑劑該有分散水泥粒子的能力，而這時如果

減少鹽析沉澱的強塑劑則就能發揮他們原有的效能使得水泥漿流度值上升，所以拌合水用部分丙酮取代就能使得混合強塑劑 75% N2-25% C2 從很差的流度變成很好的流度值。

雖然丙酮能夠改善混合強塑劑的流度，但是在工程上大量使用會有危險性，就因如此實驗測定另一個溶劑看是否也能有丙酮一樣的作用，圖 4-7-4 使用異丁酮(2-Butanone)也是取代部分拌合水得到 0 min 的流度值。

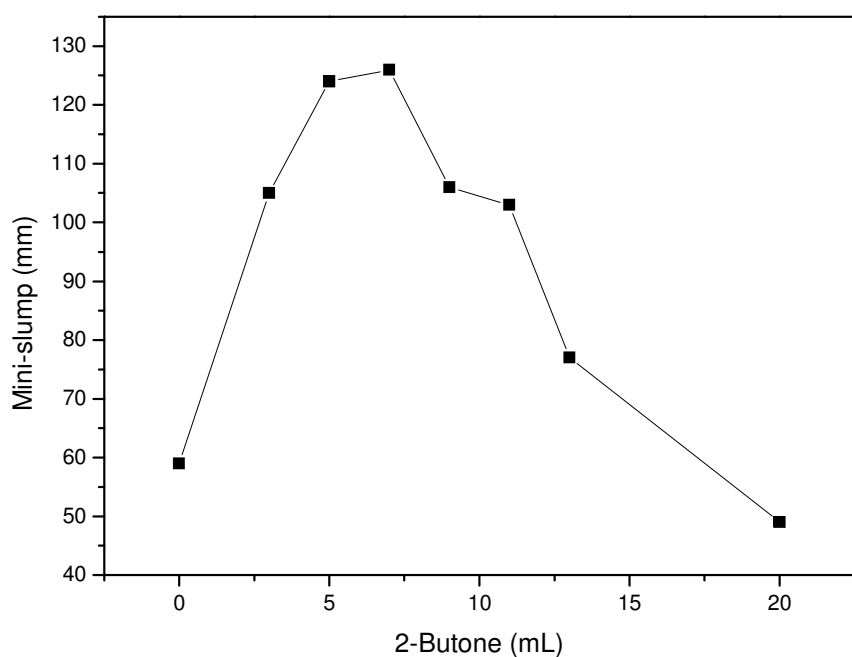


圖 4-7-4 部分異丁酮取代拌合水的水泥漿 0 min 的迷你坍度

由圖 4-7-4 得知異丁酮也有增加水泥漿流度的效能，但是有一最佳劑量在 6mL，而且效能沒有像丙酮那麼突出，丙酮可以把流度提升到 200mm 以上而異丁酮則不行，原本圖 4-7-2 就得知異丁酮對混合強塑劑濁度變小的效果比起丙酮差，所以在取代部分拌合水來減少鹽析現象異丁酮也沒有像丙酮的效果來的那麼好。

雖然異丁酮減少鹽析現象沒有丙酮好，但是在工程上可行性比高，所以除了在最差劑量 75% N2-25% C2 外，也比較其他比例混合強塑劑，拌合水部分用 6mL 異丁酮來取代得到水灰比 0.3 在 0 min、60 min 和 120 min 水泥漿的流度值如圖 4-7-5～圖 4-7-7。

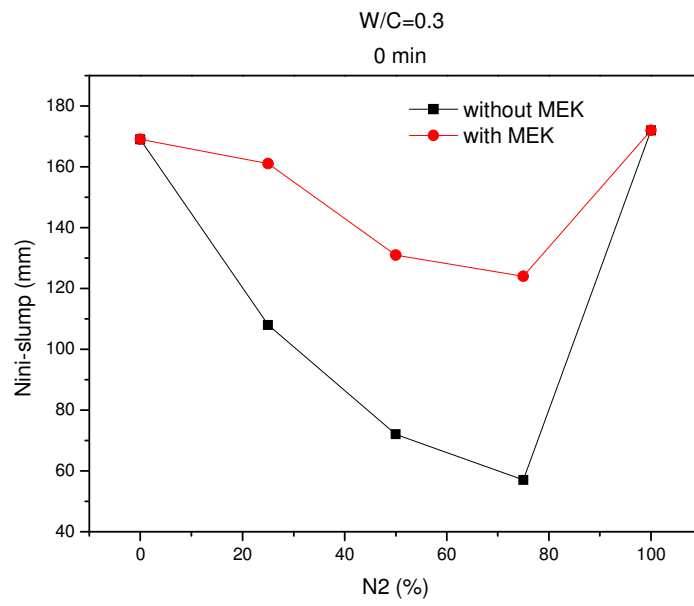


圖 4-7-5 添加各種摻料的水泥漿(W/C=0.3)在不同劑量異丁酮的迷
你坍度(0 min)

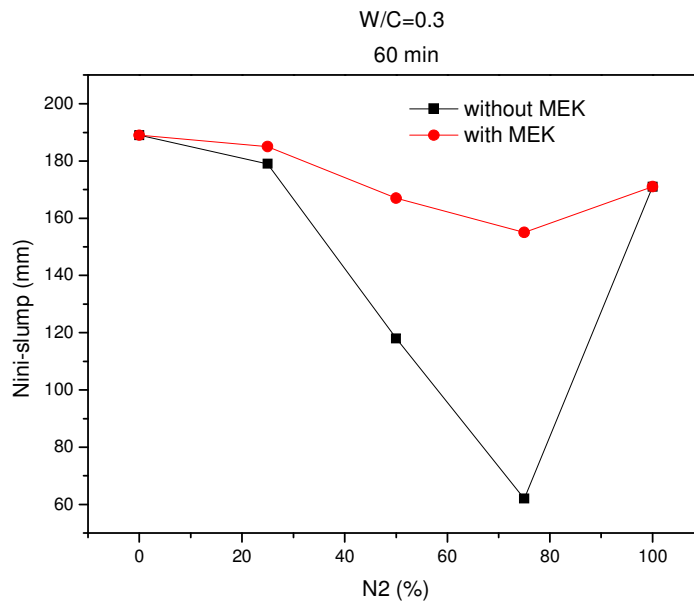


圖 4-7-6 添加各種摻料的水泥漿(W/C=0.3)在不同劑量異丁酮的迷
你坍度(60 min)

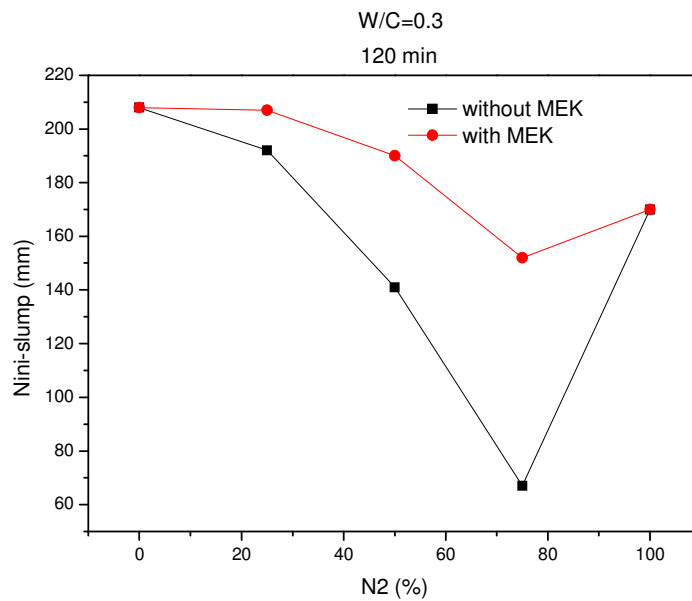


圖 4-7-7 添加各種摻料的水泥漿(W/C=0.3)在不同劑量異丁酮的迷
你坍度(120 min)

由圖 4-7-5～圖 4-7-7 可以看出不管是 0 min、60 min、120 min 的水泥漿流度值在有使用異丁酮的都會比較高，在部份拌合水是使用異丁酮的情況下，會隨著揮發速率的不同可能會使後期的流度有下降的趨勢，因為異丁酮揮發速率比水快，不過在實驗得到的結果不論是前期或者後期流度值都會比用只用純水當拌合水來的高，不過差距值還是 75% N2-25% C2 的劑量比較大，推測原因應該是磺酸系(N2)一旦和羧酸系(C2)混合，此時 N2 大部份都會鹽析而失去強塑劑的效能，所以不管混合比例如何則 N2 都會沒有強塑劑效能的存在於混合強塑劑中，至於 C2 會不會受到部分影響還要再進一步的討論。

在固定磺酸系強塑劑(N2)劑量的溶液，N2 為 1.2 g 配成 50mL 溶液，由圖 4-6-8 知道只要 5M CaCl_2 0.7mL 就有很明顯的濁度值，則將定量 N2 溶液先加入 1.0 mL 的 5M CaCl_2 然後再逐漸加入 C2 得到濁度值圖 4-7-8。

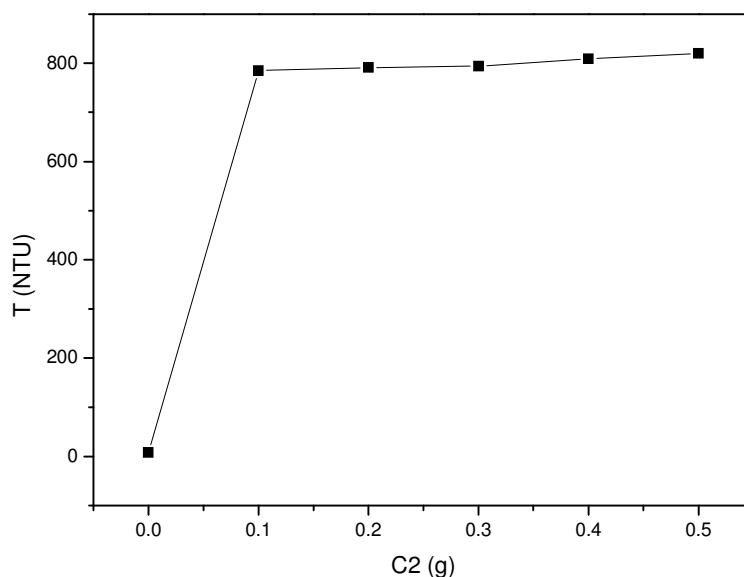


圖 4-7-8 定量 N2 濁度圖

由圖 4-7-8 得到只要少量的 C2 就能引起很明顯的濁度值，也就是說只要 C2 出現在混合溶液中就算只有 0.1 g，N1 就會鹽析而沉澱，這可以說明在混合強塑劑對流度的關係會隨著 N2 劑量增加而下降，這是因為所有混合強塑劑中磺酸型的強塑劑都會因為鹽析而失去原有的效能，只剩下羧酸系在發揮效能。

第五章 結論與建議

5-1 結論

1. 混合使用商用羧酸型強塑劑和磺酸型強塑劑，水泥漿流度會隨著磺酸型的比例增加而使得流度下降。
2. 90% N1-25% C1 在水灰比 0.3 條件下，水泥迷你坍度值是最小的，又以 75% N2-25% C2 這組混合強塑劑水泥漿的迷你坍度(61 mm)為最小值。
3. 改變 75% N1-25% C1 拌合水的酸鹼度，隨著 pH 值增加流度有些為增加的趨勢，主因是越鹼磺酸根或羧酸根解離度越好。
4. 鹽析現象只會出現在混合強塑劑中，在單一磺酸型強塑劑或者羧酸型強塑劑都不會有鹽析現象，可以解釋單一強塑劑在水泥漿中有分散效能而混合時流度變小的原因。
5. 由水泥漿體取出的 Pore solution 也會使得混合強塑劑發生鹽析沉澱現象，也就是至少水泥漿中有足夠的離子強度引發混合強塑劑鹽析現象。

6. 在已混濁的混合強塑劑溶液中，逐漸加入丙酮溶劑有明顯改善水溶液混濁現象，而甲醇和異丁酮也有改善混濁現象只是效果不如丙酮來的效果好。
7. 拌合水中用丙酮部份取代去離子水所得的水泥漿流度有明顯流度值變大的趨勢，主因是減少混合強塑劑鹽析的沉澱物。
8. 拌合水用部分異丁酮取代也有使得水泥漿流度變高的現象，但是效果沒有丙酮來的顯著而且會有 6mL 最佳值，超過或者減少 6mL 都不會使得流度持續增加。
9. 混合強塑劑鹽析現象只要少量羧酸型強塑劑就能引起大部份磺酸型強塑劑受到鹽析而沉澱。

5-2 建議

1. 丙酮有明顯的改善混合強塑劑流度值但是因為高揮發性大

量使用在工程上會有中毒的危險，未來希望能找到替代丙酮一樣能改善流度卻沒有大量使用上的危險。

2. 單一強塑劑不會有鹽析現象但是一旦混合就會有鹽析而沉澱，此現象還沒有辦法合理解釋，目前推測是和粒子堆疊關未來可以做其他檢測來解釋只有混合才會發生的鹽析現象。

第六章 參考資料

1. Mindess, S., and Young, J. F., *Concrete*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey (1981).
2. Damidot, Nonat, "Investigation of the C3S Hydration Process During the First Hours of Hydration," in *Hydration and Setting of Cements*, Nonat, A., and Mutin, C., Edts., E & FN Spon, New York, (1992).
3. 郭文田，添加強塑劑對水泥材料水化及其早期行為之影響，國立中央大學土木工程研究所博士論文，(2000)。
4. M. Collepardi, "Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete," *Cem. Concr. Comp.*, **20** (1998) 103.
5. M. Pei, D. Wang, X. Hu, and D. Xu, "Synthesis of sodium sulfanilate phenol formaldehyde condensate and its application as a superplasticizer in concrete," *Cem. Concr. Res.*, **30**, (2000) 1841.
6. Ramachandran, V. S., and Feldman, R. F., "Superplasticizers," in *Concrete Admixture Handbook*, Ramachandran, V. S. Edt., Noyes, New Jersey (1984).
7. K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara and M. Matsuhisa, "Effects of the chemical structure on the properties of polycarboxylate-type superplasticizer," *Cem. Concr. Res.*, **30**, (2000) 197
8. 葉一賢，新型聚羧酸系 PMAMP 強塑劑的合成與應用，國立台灣師範大學化學研究所碩士論文，(2002)。
9. K. C. Hsu, J. J. Chiu, S. D. Chen and Y. C. Tseng, "Effect of addition time of a superplasticizer on cement adsorption and on

- concrete workability,” *Cem. Concr. Comp.*, **21**, (1999) 425.
10. B. G. Kim, S. Jiang, C. Jolicoeur and P. C. Aïtcin, “The adsorption behavior of PNS superplasticizer and its relation to fluidity of cement paste,” *Cem. Concr. Res.*, **30**, (2000) 887.
 11. H. Uchikawa, S. Hanehara, and D. Sawaki, “The role of steric repulsive force in the dispersion of cement particles in fresh paste prepared with organic admixture,” *Cem. Concr. Res.*, **27**, (1997) 37.
 12. S. Chandra and J. Björnström, “Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars--Part II,” *Cem. Concr. Res.*, **32**, (2002) 1613.
 13. J. A. Lewis. and G. H. Kirby, “Comb polymer architecture effects on the rheological property evolution of concentrated cement suspensions,” *J. Am. Ceram. Soc.*, **87**, (2004) 1643.
 14. P. Anderson, D.Roy,, “The Effect of Adsorption of Superplasticizers on the Surface of Cement,” *Cem. Concr. Res.*, **17**, (1987) 805.
 15. J. Dransfield, R.Edmeades, “Superplasticizers,” in *Cement Admixtures Use and Applications*, Hewlett, P. C., Edt., Loughman Scientific and Technical, (1989).
 16. 沈進發,混凝土品質控制,大專工程用書,台北, 1981.
 17. S. Hanehara, K. Yamada, “Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology,” *Cem. Concr. Res.*, **29**, (1999) 1159.

18. M. Collepardi, "Admixtures used to enhance placing characteristics of concrete," *Cem. Concr. Comp.*, **20** (1998) 103.
19. 黃宏隆，新型具羧酸系強塑劑對含飛灰水泥漿體流動行為之影響，國立台灣師範大學化學研究所碩士論文，2003。
20. S. Chandra and J. Björnström, "Influence of superplasticizer type and dosage on the slump loss of Portland cement mortars--Part II," *Cem. Concr. Res.*, **32**, (2002) 1613.
21. S. Hanehara, K. Yamada, "Interaction between cement and chemical admixture from the point of cement hydration, absorption behaviour of admixture, and paste rheology," *Cem. Concr. Res.*, **29**, (1999) 1159.
22. I. Soroka and D. Ravina, "Hot weather concreting with admixtures," *Cem. Concr. Composites*, **20**, (1998) 129.
23. 黃兆龍，混凝土性質與行為，詹氏書局，台北，1997.
24. K. Yoshioka, E. Tazawab, K. Kawaib and T. Enohatac, "Adsorption characteristics of superplasticizers on cement component minerals", *Cem. Concr. Res.*, **32**, (2002)1507.
25. T. S. Liao, C. L. Hwang, Y. S. Ye, K. C. Hsu, "Effects of a carboxylic acid/sulfonic acid copolymer on the material properties of cementitious materials", *Cem. Concr. Res.*, **36**, (2006)650
26. L. Coppola, E. Erali, R. Troli, M. Collepardi, "Blending of acrylic superplasticizer with naphthalene, melamine or lignosulfonate based polymers," in: *V.M. Malhotra (Eds.), Proceedings of 5th International Conference on Superplasticizers and Other Chemical Admixtures in Concrete, Rome, (1997) .*

27. P. K. Grover and R. L. Ryall, “Critical appraisal of salting-out and its implications for chemical and biological sciences”, *Chem. Rev.* 105 (2005) 1.
28. F. Hofmeister *Arch. Exp. Pathol. Pharmacol.* 24, (1888) 247.
29. O. Bailey and O. Koleske, *Polyethylene Oxide*, Academic Press, London, (1976), 98.
30. A. Carlsson and B. Lindman, *J. Phys. Chem.*, 94 (1990) 5005.
31. 孫振平, 蔣正武, 王建東, 張冠倫, “聚羧酸系減水劑與其他減水劑複配性能之研究”, *建築材料學報*, (2008).
32. C. Gaoa, B. Chena, G. Möschner, “Thermosensitive poly(allylamine)-g-poly(*N*-isopropylacrylamide) copolymers: Salt-tuned phase separation, particle formation and their applicability on curved surface”, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 272 (2006) 203.
33. C. L. Page, O. Vennesland, “Pore solution composition and chloride binding capacity of silica-fume cement pastes”, *Cem. Concr. Res.*, 19,(1983)19